

セラミックス材料学

2008/02/18 熊本大学工学部

本河 光博

東北大学名誉教授 (金属材料研究所)

国際高等研究所フェロー

JSTプログラムオフィサー

大阪大学産業科学研究所招聘教授

熊本大学非常勤講師

08:40-10:10,

12:50-14:20,

14:30-16:00,

16:10-17:40,

セラミックス四題噺

セラミックスにまつわる いろいろの雑学

プログラム

1. 高温超伝導体はセラミックスである
2. 新規なセラミックス焼結方法
3. ルビーはなぜ赤いか：結晶とガラスの色
4. 柿右衛門の赤絵の謎

レポート

**今回行う四つの話題の中でもっとも興味深いと
思った話題について、どんなことがわかったか
12ptの活字でA4半ページにまとめよ**

**このファイルでは図は所有権の関係でほとんど
カットした
インターネットで見ることができるものもあるので
自分でさがすこと**

1. 高温超伝導体はセラミックスである

まず超伝導現象の説明から

超伝導現象： 電気抵抗がゼロになる現象

これは1911年 オランダのLeiden大学で

Heike Kammelingh-Onnes

によって発見された

H.Kammelingh Onnesは

1907年にオランダのライデン大学で、液化は無理であろうと当時言われていたHe を初めて液化した

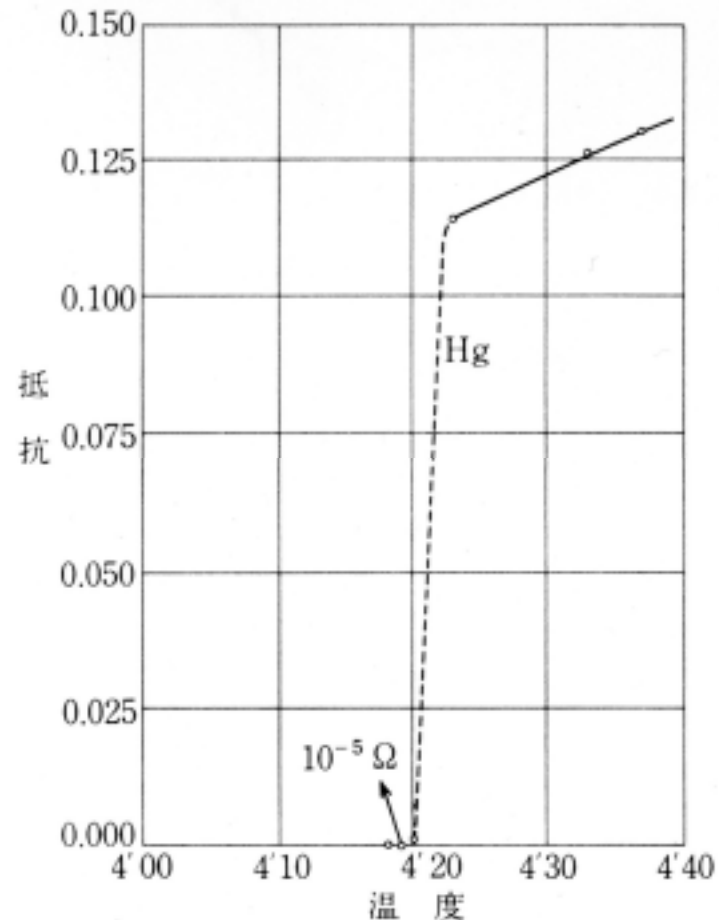
1気圧での沸点は 4.2 K

彼はこれを使って、金属の電気抵抗の温度変化を片っ端から測定し始めた。

そして 水銀の電気抵抗を測っているとき
電気抵抗がゼロになるのを見つけた

その後 錫や鉛など
次々と超伝導になるの
を見つけた

福山秀敏著 物性物理の新概念 培風館

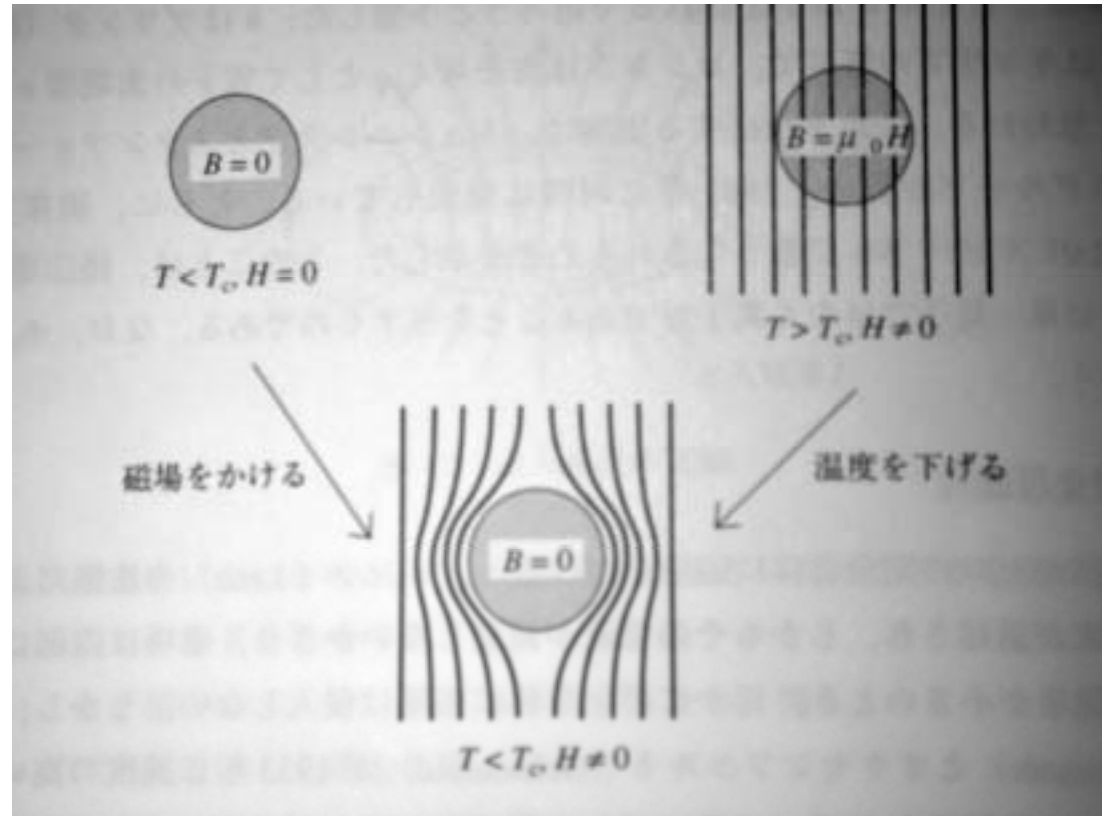


これでマグネットを作れば発熱せずに磁場が発生できると考えた (超伝導磁石のアイデアはこのときあった)

しかし すぐに それがだめであることがわかった

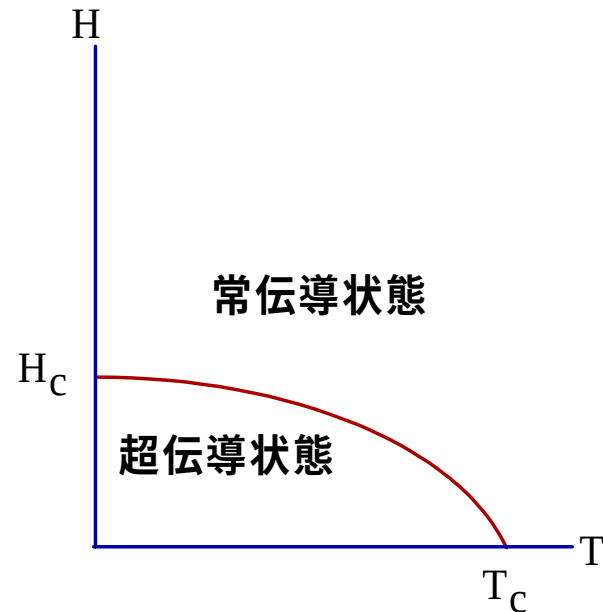
超伝導と磁場の関係 非常に重要

1) マイスナー効果
磁束が超伝導体の中に入らない



2) 臨界磁場の存在

磁場がある程度強くなると
磁束が超伝導体の中に入って、
その瞬間 超伝導はつぶれ
る 普通の金属になる
その磁場を「臨界磁場」といい
温度に依存する



当時発見された超伝導体では

臨界磁場 H_c があまりにも低すぎた

Hg:40 mT, Pb:80 mT, Sn:30 mT

(普通の電磁石で数100 mT は簡単に出せる)

3) 臨界電流の存在

電流を流すとアンペールの法則により磁場が発生する

その磁場が 臨界磁場に達すると

それ以上超伝導電流は流れない

常伝導電流となり発熱する

その臨界電流を I_c という これも小さい

いろいろ実験をやっているうちに 純粋な試料より汚い試料の方が H_c が高いことがわかってきた

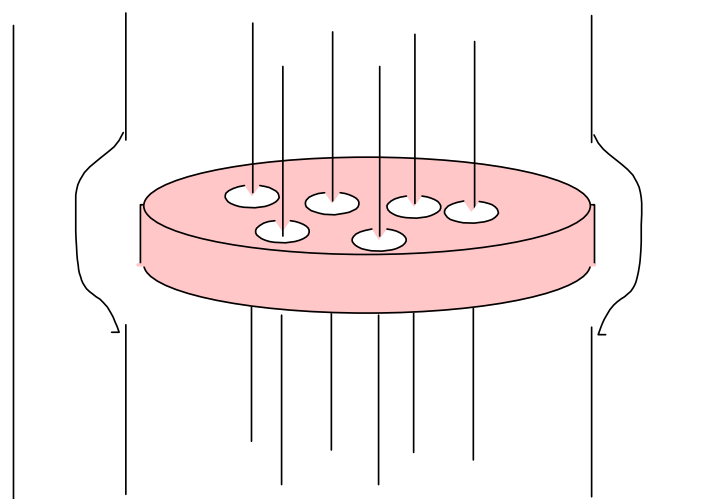
不思議！

磁束が部分的に入ることがわかった

磁束の周りには渦ができていてその渦の外はまだ

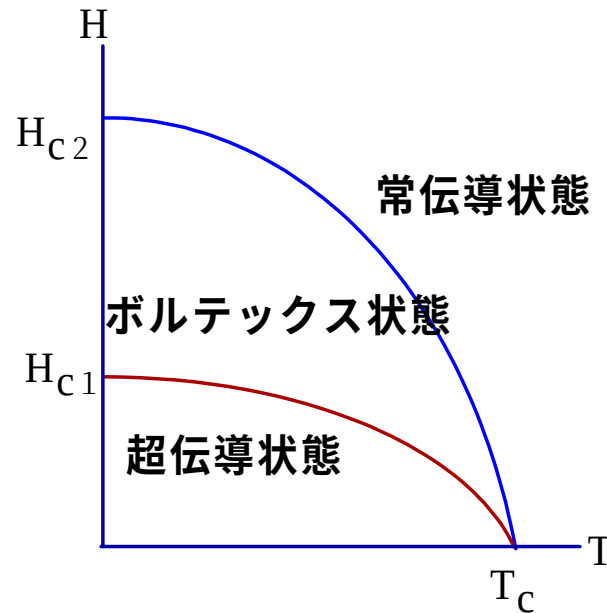
超伝導状態

しかし 渦と渦がくっつく程度
の増えると超伝導の部
分は無くなり、常伝導にな
る



4) 上部臨界磁場 H_{c2} と下部臨界磁場 H_{c1} の存在

磁場がある程度強くなると 渦と渦がくっつく程度の増える
超伝導の部分は無くなり、常伝導になる



これを第2種超伝導体という

マイスナー効果のある領域 H_{c1} 以下

完全に超伝導が壊れる磁場 H_{c2}

たくさんの物質でこの現象が発見されたが後に実用になったものは少ない

T_c と H_{c2} の高い物質をもとめて多くの研究がなされた

一方、物理学の立場から

超伝導現象の原理の研究 や 新しい超伝導体の発見が学問として行われた

超伝導の原理： 1957年 BCS理論

スピンの方向が逆の二つの電子がペアーをつくる

フォノンによる引力がクーロン力による斥力に打ち勝つ場合

フォノンとうまくカップルするため電子とフォノンの衝突によるエネルギーロスがない

電気抵抗が無くなる

フォノンのエネルギー (数10 K デバイ温度で見当がつく) から考えて、

数10 K より高い T_c の超伝導体は実現しない

酸化物については後で話す

1 Oe は $(1000/4\pi) \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$ に相当する。

新しい超伝導体の発見

天谷喜一（阪大名誉教授）
の仕事

高圧下での超伝導

ダイヤモンドアンビルを使った
高圧 実験

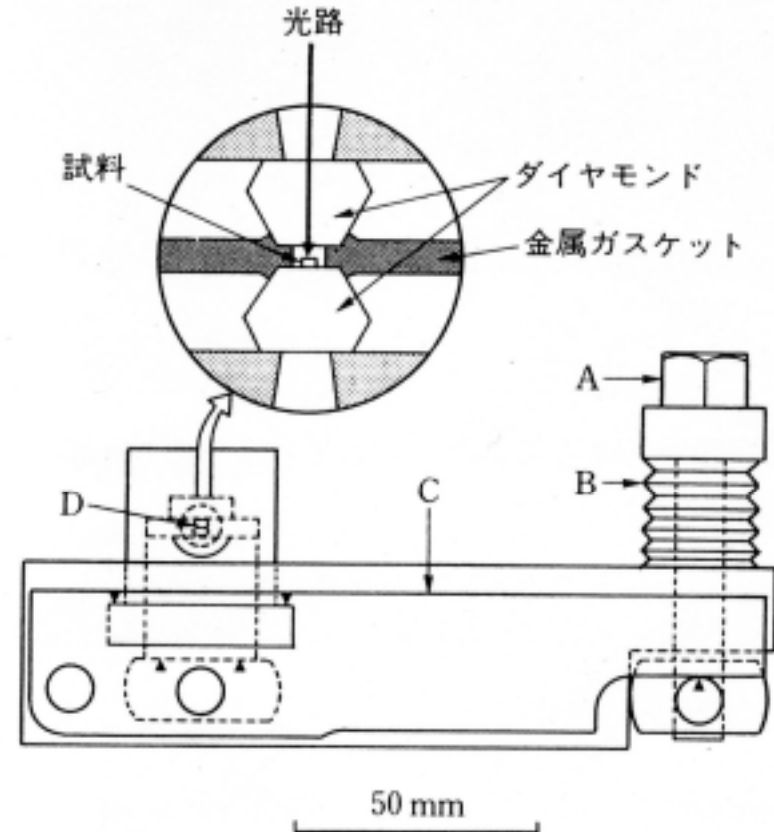


図 ダイヤモンドアンビル型高圧装置

A：ねじ，B：皿ばね，C：レバー，D：ダイヤモンド。

物性科学事典（東京書籍）より

1. 元素物質: I, Br, Ca, S, Li

2. 分子性結晶: $C_6I_4O_2$, C_6I_6

3. イオン結晶: CsI, BiI

4. 無機化合物: SnI_4

究極は

酸素(O_2)と鉄(Fe)の超伝導の発見

残された問題

水素の超伝導？

超伝導になる元素

¹ H	1気圧で超伝導																高压でのみ超伝導										² He
³ Li	⁴ Be	我々が発見したもの																⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne				
¹¹ Na	¹² Mg																	¹³ Al	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar				
¹⁹ K	²⁰ Ca	²¹ Sc	²² Ti	²³ V	²⁴ Cr	²⁵ Mn	²⁶ Fe	²⁷ Co	²⁸ Ni	²⁹ Cu	³⁰ Zn	³¹ Ga	³² Ge	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr										
³⁷ Rb	³⁸ Sr	³⁹ Y	⁴⁰ Zr	⁴¹ Nb	⁴² Mo	⁴³ Tc	⁴⁴ Ru	⁴⁵ Rh	⁴⁶ Pd	⁴⁷ Ag	⁴⁸ Cd	⁴⁹ In	⁵⁰ Sn	⁵¹ Sb	⁵² Te	⁵³ I	⁵⁴ Xe										
⁵⁵ Cs	⁵⁶ Ba	⁵⁷ La	⁷² Hf	⁷³ Ta	⁷⁴ W	⁷⁵ Re	⁷⁶ Os	⁷⁷ Ir	⁷⁸ Pt	⁷⁹ Au	⁸⁰ Hg	⁸¹ Tl	⁸² Pb	⁸³ Bi	⁸⁴ Po	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn										
⁸⁷ Fr	⁸⁸ Ra	⁸⁹ Ac																									

B M. I. Erements *et al.*, Science 293(2001)272.
 O K. Shimizu *et al.*, Nature 393 (1998)767.
 Ca S. Okada *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. 65, 7 (1996)1924.
 Fe K. Shimizu *et al.*, Nature 412 (2001)316.
 S S. Kometani *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn., 66 (1997) 2564.

第7図 周期表上超伝導を示す元素。白抜きの元素は筆者らのグループによる発見。

実用という観点からは

合金超伝導体 NbTi

化合物超伝導体 Nb₃Sn

が主

超伝導体の応用 発見から50年後

ケーブル

超伝導磁石、かなり実用化

電力貯蔵、送電線、まだ技術開発必要

SQUID

微小磁束計

超伝導磁石

1911年にKammerlingh Onnesが水銀で超伝導現象を発見したときすでに超伝導磁石のアイデアは出されている。

しかし実用化には臨界磁場，臨界電流共に大きい第2種超伝導体の出現を待たねばならず，また線材の加工の難しさもあって，半世紀の月日を要した。

1961年Kunzlerが上部臨界磁場の大きい Nb_3Sn を用いて6 Tの超伝導磁石を作ったのが最初である。

初期のものは不安定でクエンチを起こしやすく，取り扱いが困難であったが，

今では15 T程度なら容易に扱える。ちょっと取り扱いに注意を要するが20 Tの磁石も市販されている。

NbTi Nb₃Sn

超伝導体の応用の泣き所

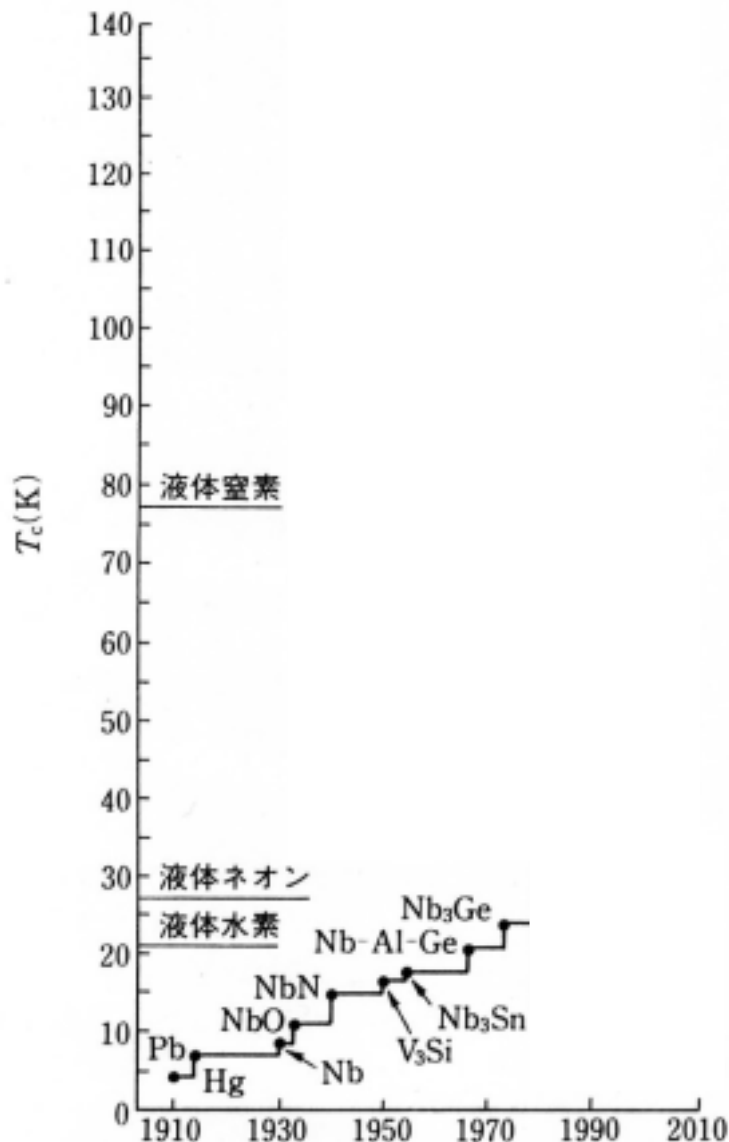
液体ヘリウムが必要 高価 面倒

できるだけ高いT_cを持つ超伝導体の探索が行われた

新しい超伝導体の探索と 超伝導体発見の歴史

Nb_3Ge が液体水素温度を超
えることが話題になった

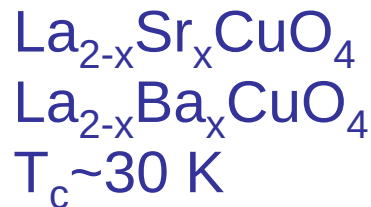
物性科学事典 東京書籍
より



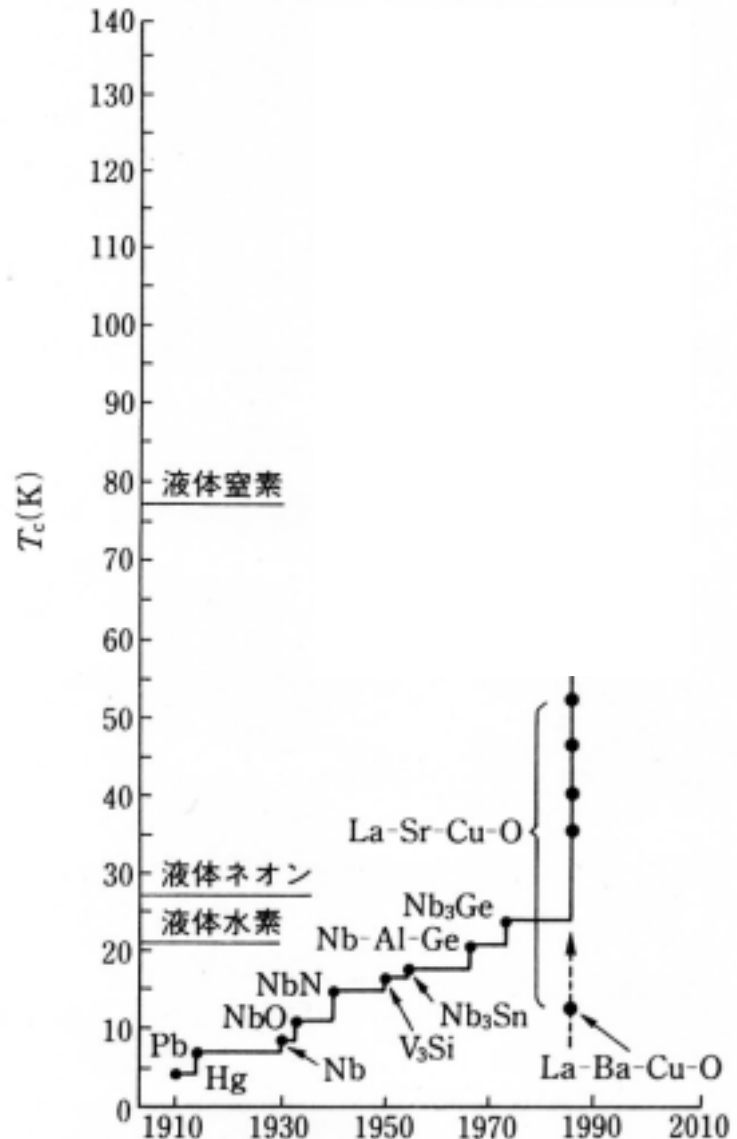
新しい超伝導体の探索と 超伝導体発見の歴史

1986年スイスのIBM研究所で
ミュラーとベドノルツによって

酸化物超伝導体が発見された



物性科学事典 東京書籍
より



彼らは誘電体の研究をしていた

じつはこれはセラミックスである

これらは絶縁体である 酸素量が不安定で欠陥ができる できた
ホールが電気伝導をもたらす したがって半導体的振る舞いをする

ところが低温で超伝導になる 世界中がびっくり！

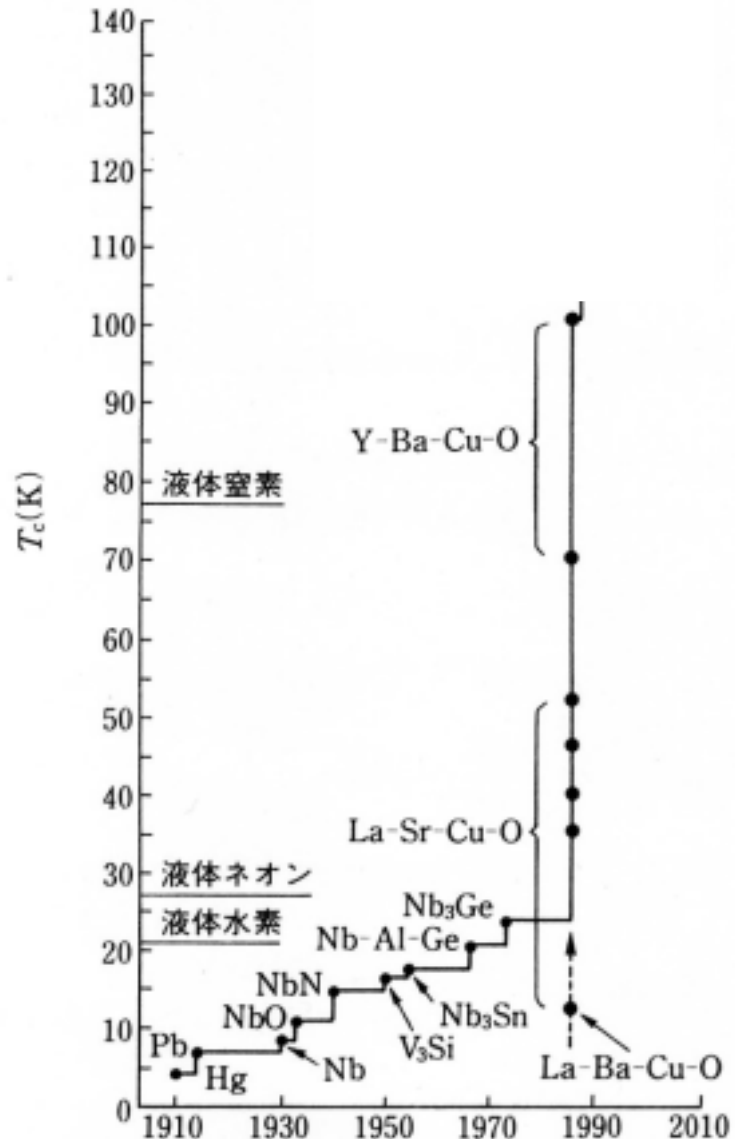
新しい超伝導体の探索と 超伝導体発見の歴史

これに刺激され
世界中で
大ブームが起こった

1987年2月 アメリカのチューによ
 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ が発見された

T_c が液体窒素温度 77Kを超えた
液体ヘリウムを使わないことは
大革命

物性科学事典 東京書籍 より



これは セラミックスなので

Y_2O_3 , BaO , CuO , の粉末を買ってきて、乳鉢で微粉末にしながらよく混ぜて焼き物用の炉に入れて数時間置くだけで誰にでもできる

また液体ヘリウムを作る装置の無い大学でも実験ができた

そのため猫も杓子も作って膨大な論文がでた

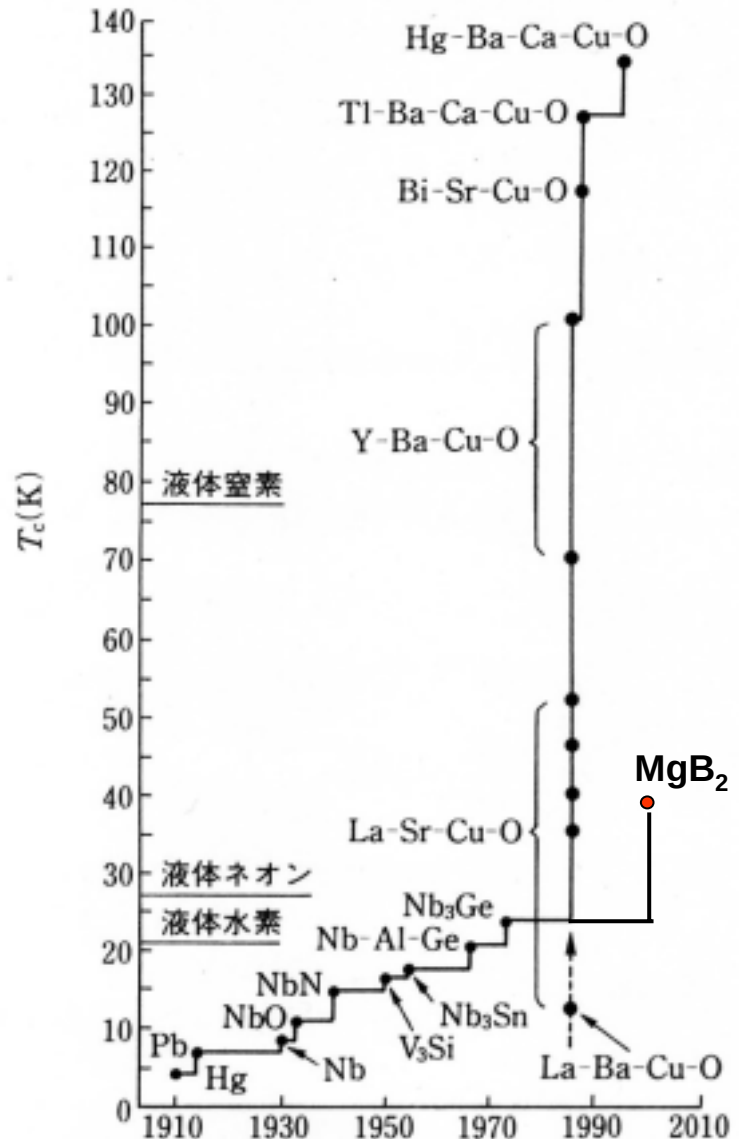
しかし実用化が難しいことがわかって次第に下火に

新しい超伝導体の探索と 超伝導体発見の歴史

1988年1月
物質材料研究機構の
前田弘氏により
 $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ が発見された

その後、Tl や Hg 系がもっと
高い H_c を示すことがわかった

物性科学事典 東京書籍 より



日本人の功績

特徴 材料として扱いやすい

その後いくつかのものが発見されたが 現在実用化が期待されているのは

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) と

$\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Sr}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi2223)

これら以外の物は材料として扱うのが難しい

共通した特徴的な結晶構造 二次元構造

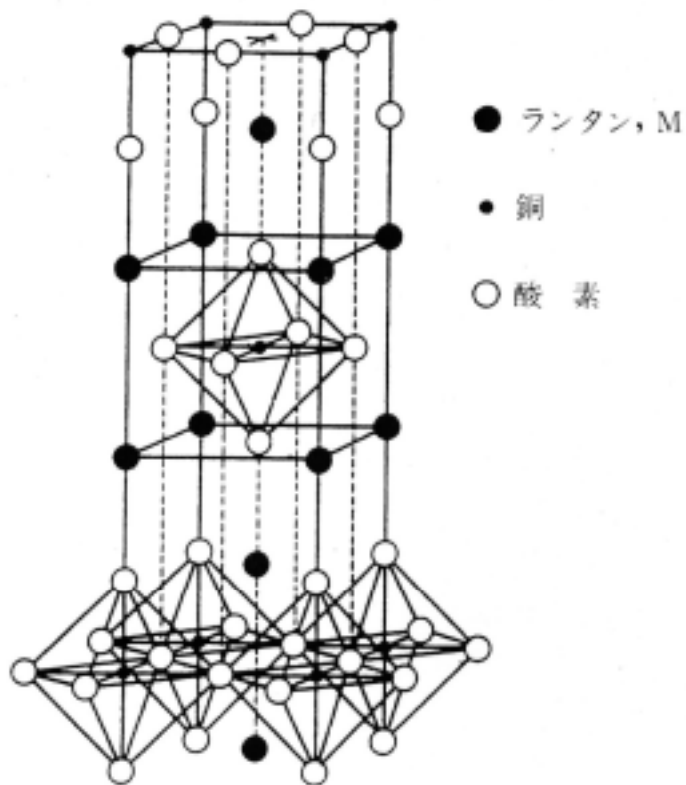


図 7・19 $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$ の構造

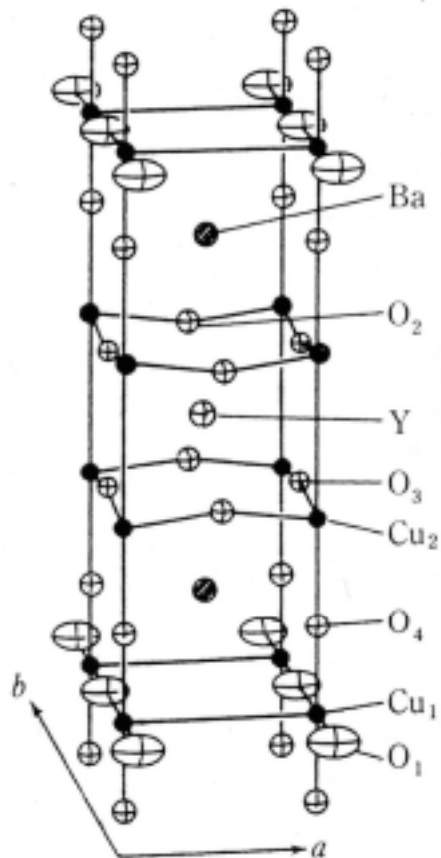


図 7・20 YBa_2CuO_7 の構造

共通した特徴的な結晶構造 二次元構造

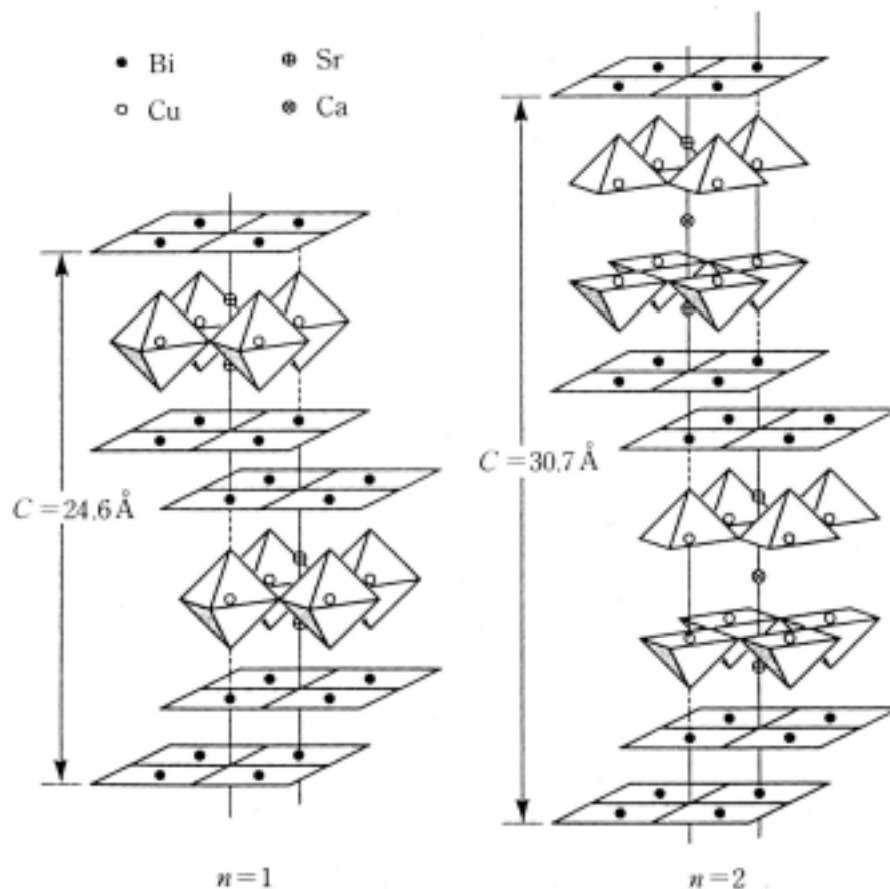
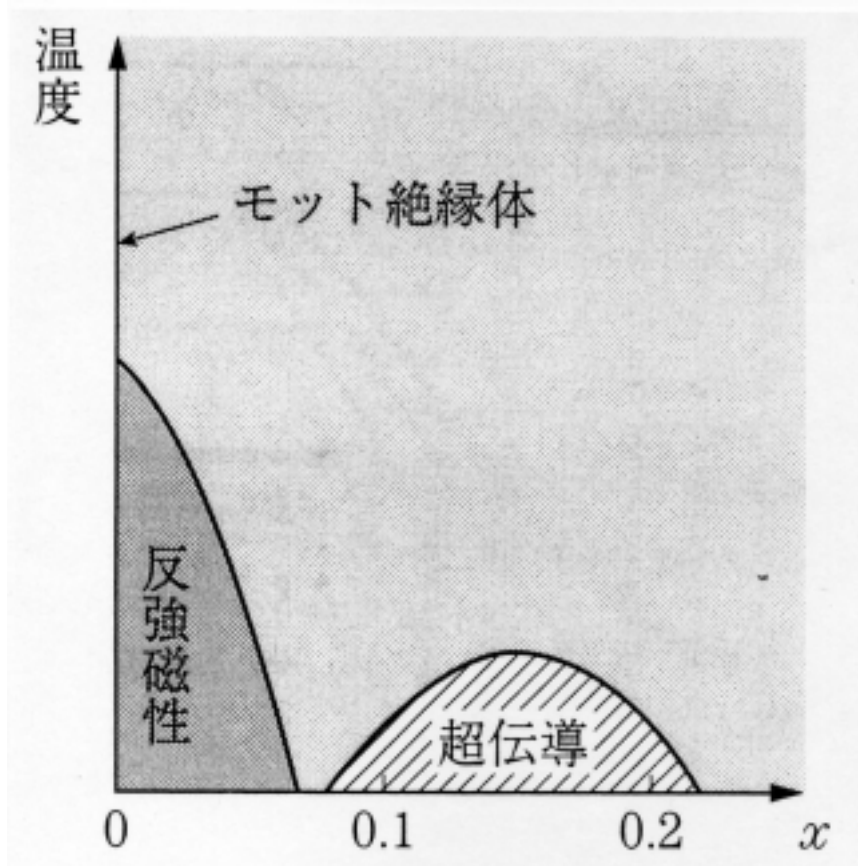


図 7・21 Bi-Sr-Ca-Cu-O 系の構造

重要なのはドーピングという概念



福山秀敏著 物質科学への招待 岩波書店

応用となるといういろいろ難しい問題がでてきた

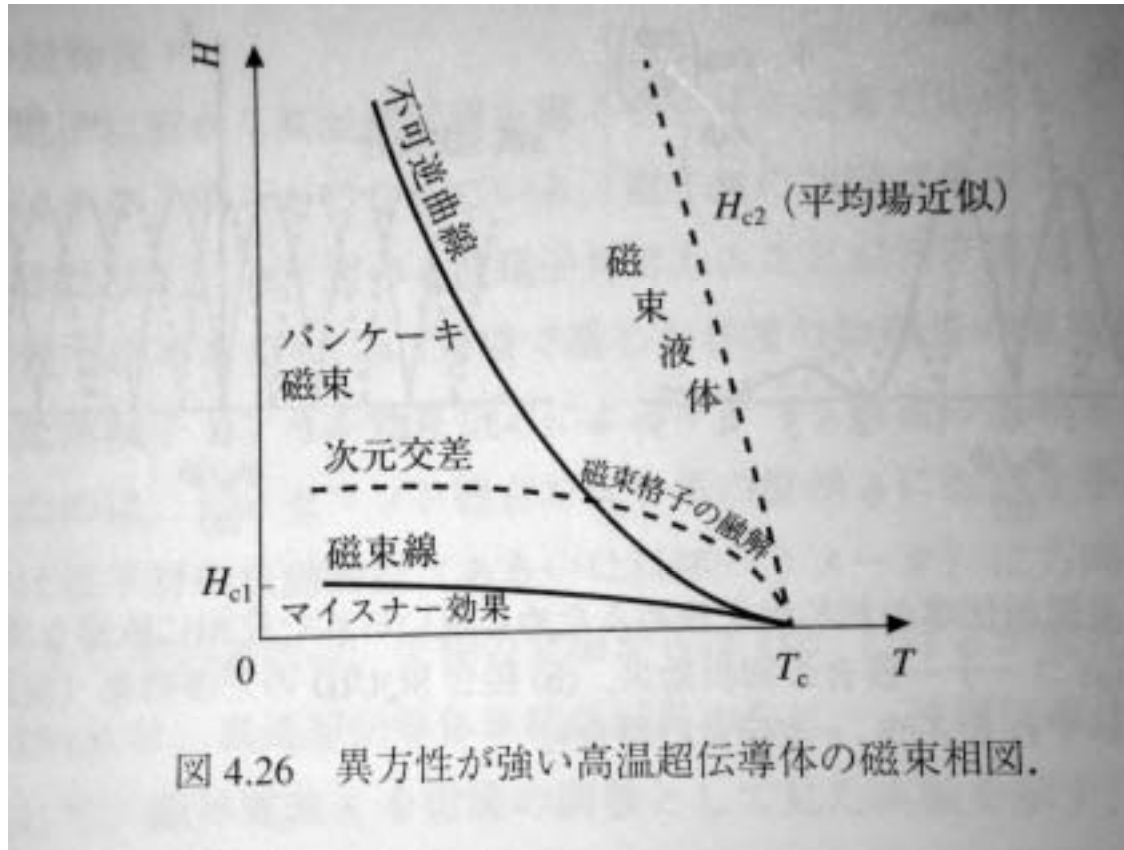
T_c と H_{c2} は高いが I_c が小さい

大電流が流せないなので 超伝導磁石にできない

現在 5T程度のものはできているが商品価値は無い

磁気浮上列車には使えそう

I_c が小さい理由は ピン止め効果が 小さい



現在使われている応用

1) 超伝導磁石のリード線

I_c (電流密度) が小さくても線を太くすれば大電流を流すことが可能

(注意: 太い線ではコイルを巻けない強磁場超伝導磁石にできない)

酸化物超伝導体の特徴: 液体窒素温度で超伝導

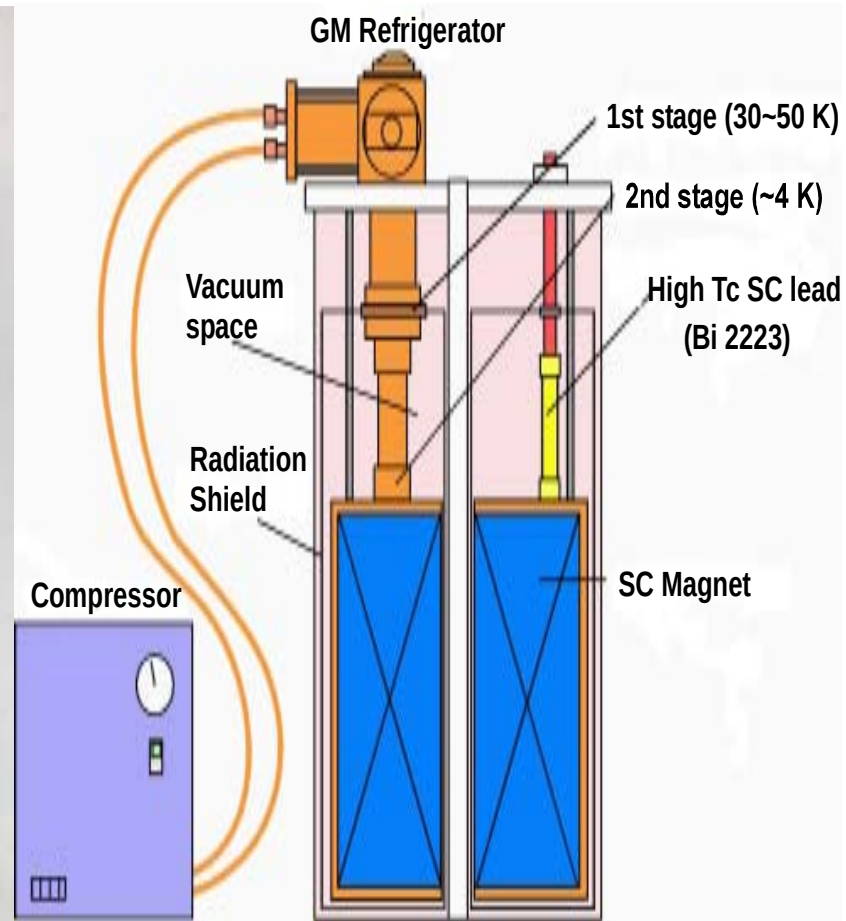
熱伝導が非常に悪い

リード線を従来の銅線から酸化物超伝導体に変えることにより

熱流入が極端に小さくなる

液体窒素より冷凍力の小さい冷凍機でも冷やすことができる

東北大学金属材料研究所強磁場超伝導材料研究センターの 15 T 無冷媒型超伝導磁石



今後使われようとしている応用

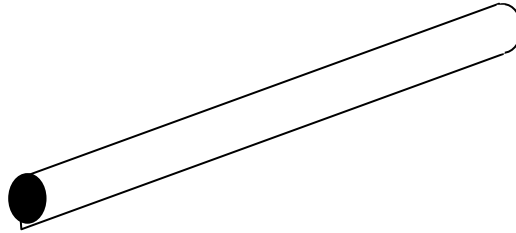
1) 送電線

I_c (電流密度) が小さくても線を太くすれば大電流を流すことが可能

窒素温度まで冷やす必要がある

この作り方

Bi2223超伝導材料



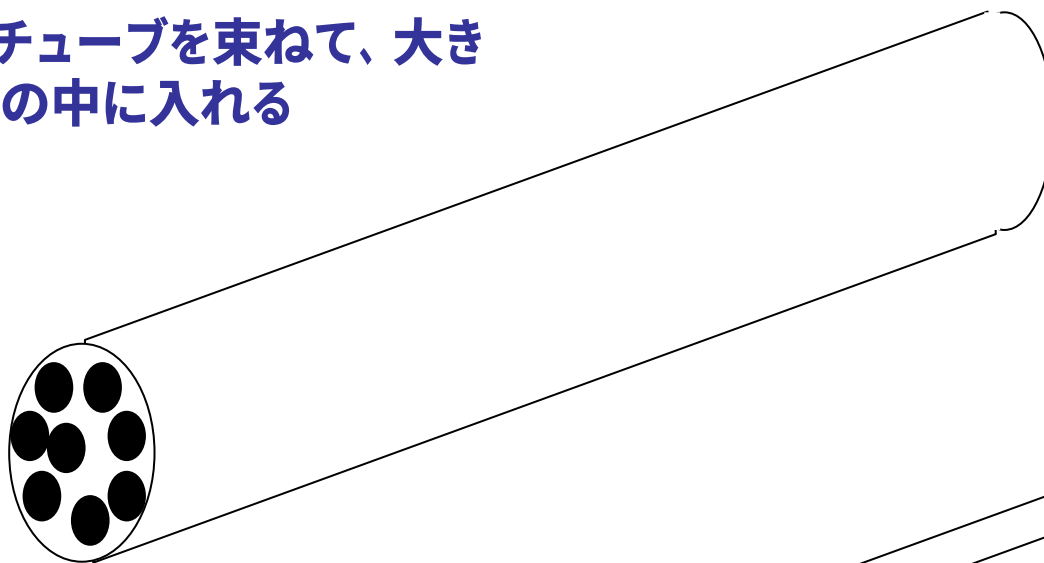
細い銀のチューブの中に



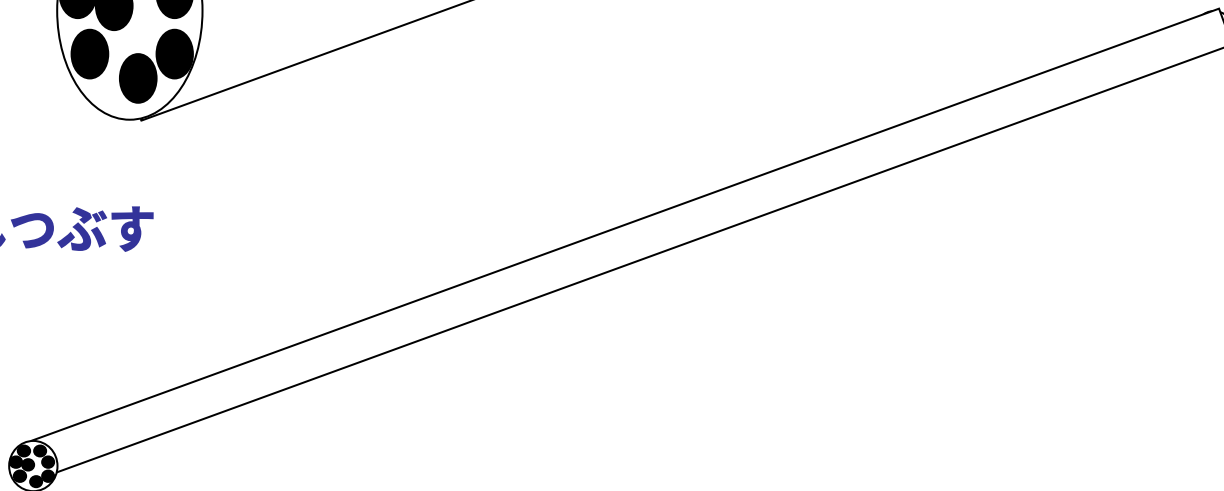
の粉末材料を入れて焼結する

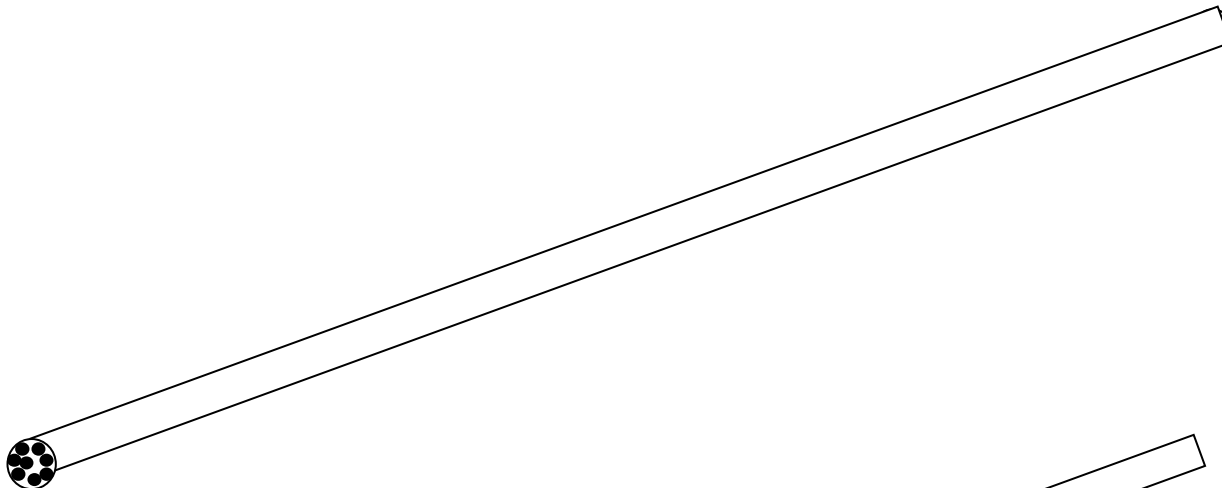
これを何本も作る

たくさんのチューブを束ねて、大きなチューブの中に入れる

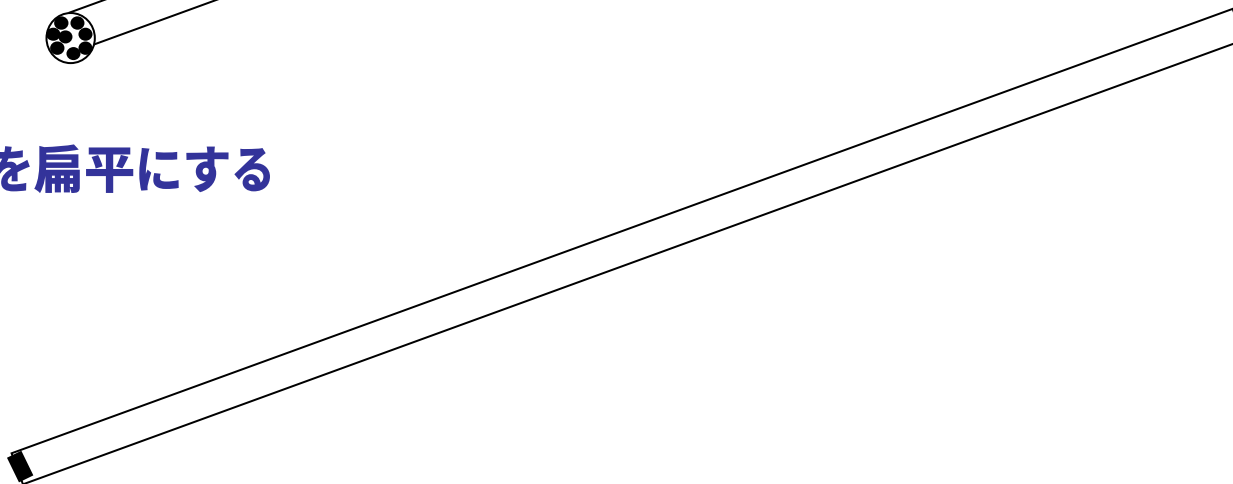


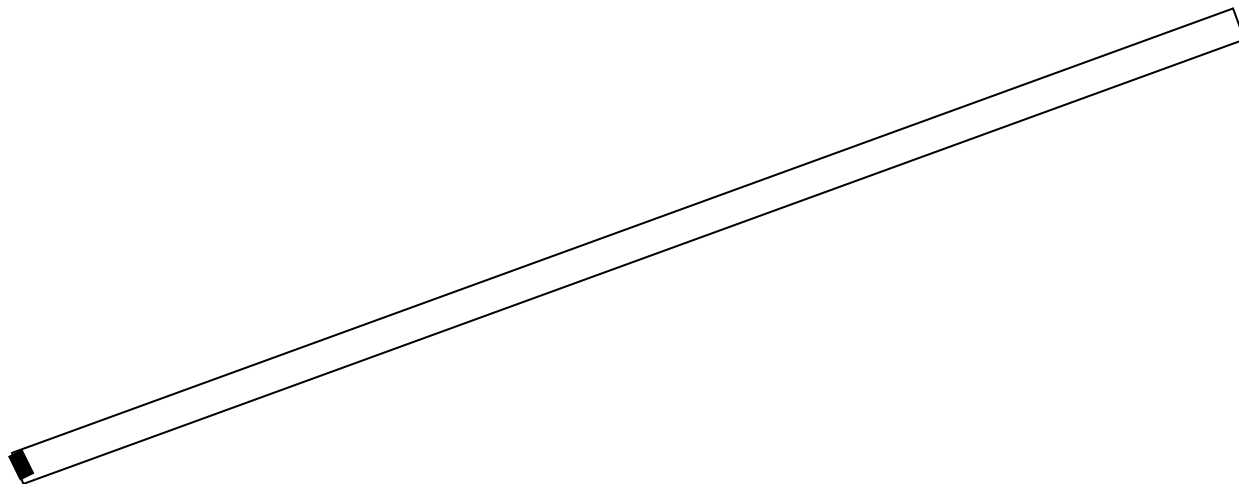
これを押しつぶす





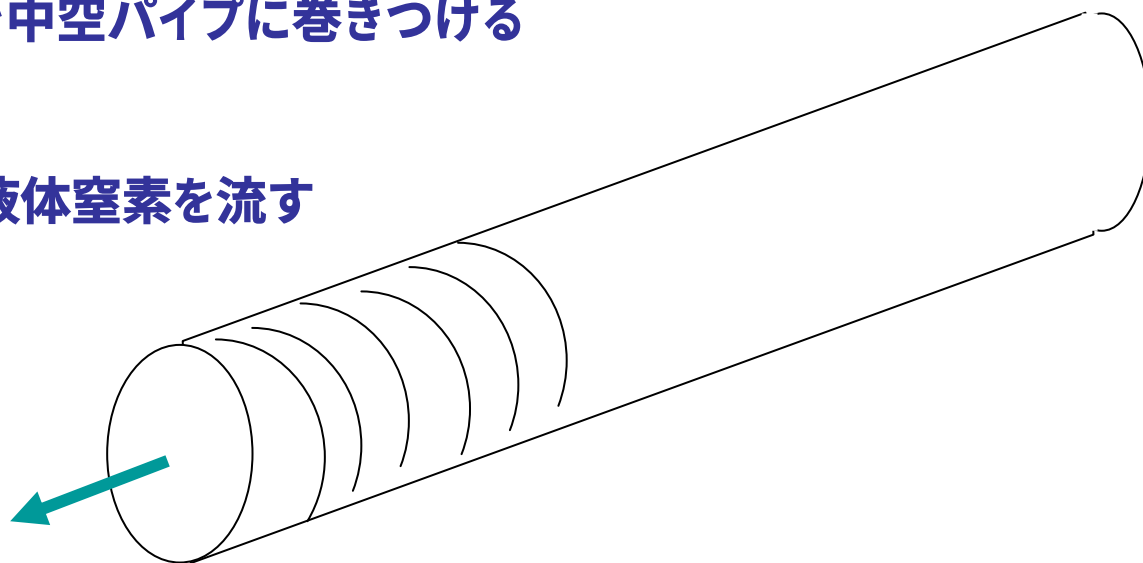
これを扁平にする





これを中空パイプに巻きつける

中に液体窒素を流す



ビスマス系(Bi2223)高温超伝導体

T_c : 110K

結晶構造

欠点:

- ・酸化物(セラミックス)で脆い
- ・超電導電流はCuO面に流れる(長尺に亘り配向が必要)

I_c をあげるための努力

高温加圧する

高温超電導材料 (セラミックス) の密度を100%に出来る

異相・ボイド:
大

10 μ
m



異相・ボイド:小 10 μ m

ビスマス系高温超電導線・多芯構
造

(幅4.2mm x 厚み0.22mm、
0.9mm²)

臨界電流:210A (銅の210倍)

住友電工 佐藤氏より

電流密度をあげるための20年の歴史

住友電工 佐藤氏より

加圧焼成による微細組織の改善

BSCCO
大気圧焼成
密度: ~85%

DI-BSCCO
加圧焼成
密度: ~100%

住友電工 佐藤氏より

送電線への応用

アメリカ・オルバニー（Albany）プロジェクト

将来 電力ネットワーク

砂漠地帯に太陽光発電システムを設け、その発生電力(直流)を低電圧・大電流・低損失で実現できる「超電導DCケーブル」により需要地に送電する。

・電力変換を極力排した、高効率送電を実現することで、遠隔地の大規模自然エネルギーによる発電システムの展開を(より)有効にする。

・超電導ケーブルは電力のみならず、(冷)熱・情報の伝送路として、冷熱の空気中水分捕集への活用、各種情報収集にも有効である。(緑化プロジェクトとの連携)

・造水プラントへのエネルギー供給、LNGの冷熱有効活用による超電導システム高効率化、等、他施設との連携によるメリットが期待される。

2) 超伝導磁石への応用

全てビスマス系高温超電導
線で構成

そのため効率の良い20K冷
凍機で運転可能

高温超電導マグネットとして
は、世界最高の8.1T

しかし 商品価値は？

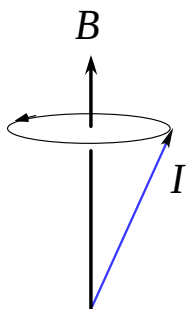
住友電工 佐藤氏より

高分解能NMRへの応用

NMR(Nuclear Magnetic Resonance)

原子核に付随する核磁気モーメント

磁場中で歳差運動を行う



$$\omega = \gamma B$$

陽子 (proton)の場合

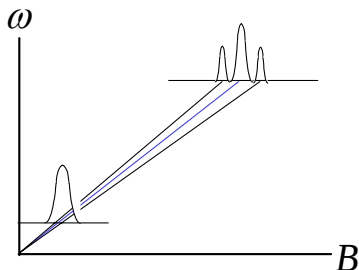
42.6 MHz @ 1 T

物質の中では相互作用があって、スペクトルに構造を持つ

周波数および磁場が強いほど分解能があがる

国際的競争にある マグネットの性能による

現在の最高



Bruker & Oxford 950 MHz @ ~22.3 T

JEOL、JASTEC 930 MHz @ ~22 T

世界の潮流: 1GHz @ 24 T をねらう

ちなみに どんな外形でどんな大きさか

物質材料研究機構 (NIMS)の装置

JEOL、JASTEC 930 MHz @ ~22 T

写真:NIMS 木吉氏提供

シェア

日本国内シェア

Bruker : 40%、

VARIAN : 10%、

日本電子 : 50%、

世界シェア

Bruker : 60%

VARIAN : 30%

日本電子 : 10%

マグネットシェア

Bruker : 55%、

VARIAN : 35%、

JASTEC : 10%

線材についてはJASTECは全社に供給

1) 1 GHz への挑戦

「超1GHz NMRシステムの開発」

木吉 司 濱田 衛

物質・材料研究機構 (NIMS) 神戸製鋼 (JASTEC)

直接の目的は、24 T の超伝導磁石の開発

22 T 超伝導磁石の中にブースターコイルをいれて2 T のかさ上げを行う

住友電工で開発されたBi系高温超伝導線をつかう

一般に高温超伝導線は H_c は高いが I_c が小さい

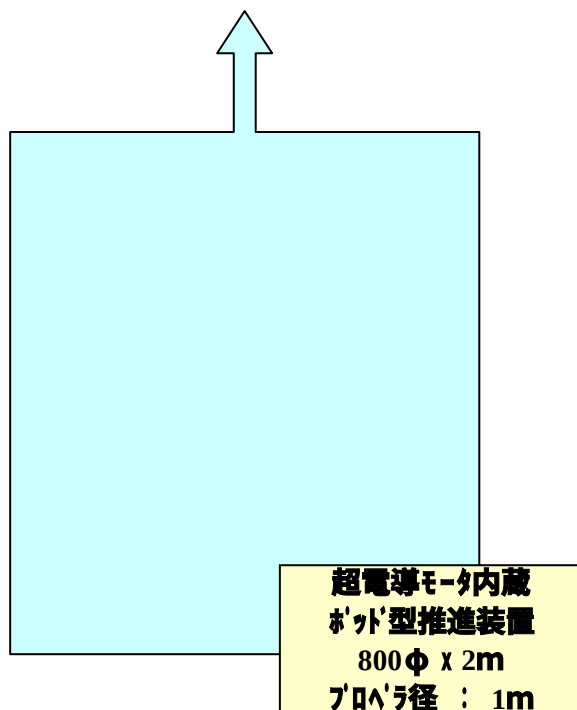
住友電工の線は

- (1)約 1mm^2 の断面積の線材で臨界電流(77K)が200A と従来の2 倍に改善
- (2)機械的特性が2 倍以上と軟銅線並みの強度、
- (3)歩留りが工業製品として確認できるまでに向上
- (4)単長が1,800m 以上と大幅に改善

3) その他の応用

液体窒素冷却の実用レベルモータ

船舶イメージ図



住友電工 佐藤氏より

4) 高速鉄道 (新幹線) 用変圧器

軽量化 (高速化に必須)

変圧器の高温超電導化で2.4トン/編成軽量化

＊低温超電導では不可(冷凍機)

効率改善

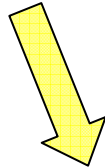
現状96% ＊軽量化優先のため低効率
高温超電導化⇒99.5%

資料提供元: (財)鉄道総合技術研究所

住友電工 佐藤氏より

5) リニア新幹線 (金属系から高温超電導へ)

リニアカー



高温超電導リニア
ヘリウム冷凍機(4K)不要
→20K冷凍機 (低口
ス)

第1話 おわり

2. 新規なセラミックス焼結方法

セラミックスの焼成に電磁波を使う

福井大学 遠赤外領域開発研究センター

出原 敏孝 特任教授
光藤 誠太郎 教授

のグループの研究

<http://fir.fir.fukui-u.ac.jp/>

を参照

電磁波を使って加熱する
電子レンジ と似ている

しかし 電子レンジは 食物などの 水分子を
振動させて 熱を発生させる

この場合は 無機物で 水分子は無い
セラミックスの成分の分子を励起して発熱させる

そのために ハイパワーの発振器が必要

福井大グループはジャイロトロンの開発応用を行っている

$$P=2\pi f\epsilon_0\epsilon_r\tan\delta E^2 \text{ 吸収パワー}$$

f : 周波数

ϵ_0 : 真空誘電率

ϵ_r : 非誘電率

$\tan\delta$: 吸収によるロス

E : 電界

周波数に比例する

ロスの温度依存性は高周波では抑えられるので熱が逃げにくくなる

電磁波の一様性は波長が短いほどいい

どんな装置で行うのか

ジャイロトロン という ハイパワー発振管

電子レンジはマグネトロン

簡単にいうと

カソードからでた電子は加速されながら空洞共振器に入り、

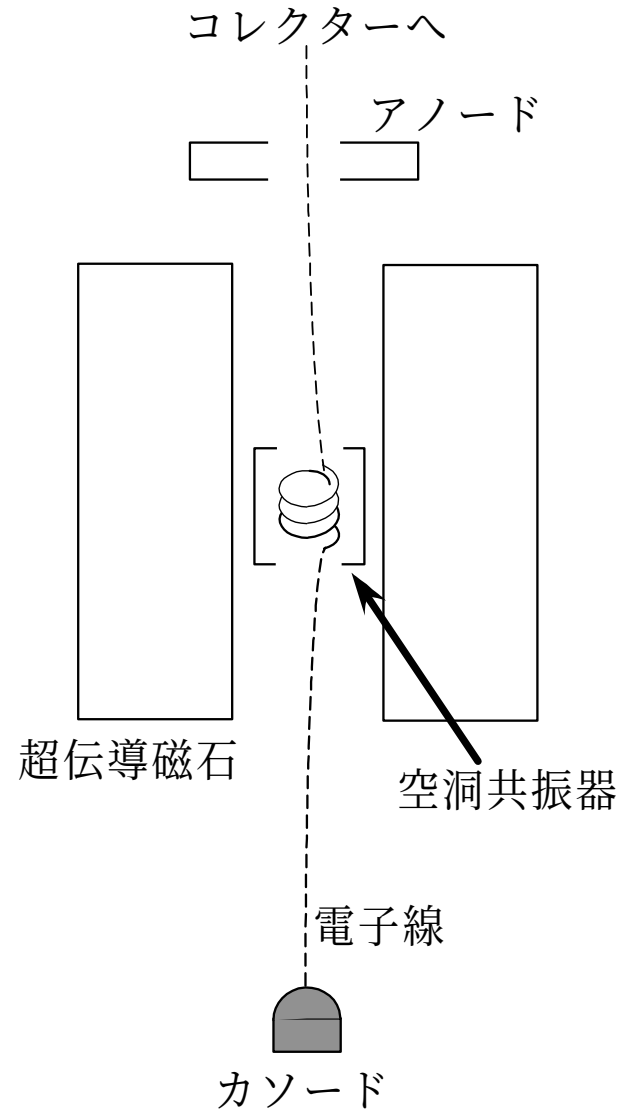
ローレンツ力によって

サイクロトロン運動をする

その射影が電磁波としてでてくる

$$\omega_c(\text{GHz}) = \frac{eB}{m} = 28B(\text{T})$$

実際には相対論効果のため若干低くなる



応用

こんな装置でお茶碗など作ったら高くついて
とても商売にならない

特殊な用途にのみ役に立つ
その一つが

原子炉の制御棒の作成

制御棒とは

ウランには元素番号が238と235があり、天然ウランではウラン235は0.72%にすぎなく、大部分は238である。

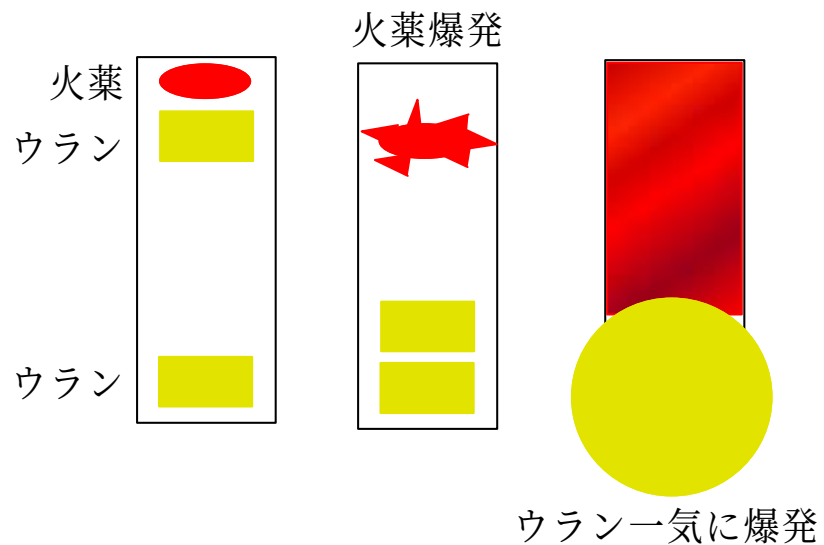
ウラン235の原子核は中性子を吸収すると2つに分裂し、2個ないし3個の中性子を放出する。それを別のウラン235が吸収することによってこの核分裂反応が連鎖的に続く。

核兵器に用いられる235が90%程度のものでは、その量がある閾値を超えると核分裂反応が一気に起こり核爆発となる。

これが広島型の原子爆弾

原子力発電所などの原子炉では徐々に核分裂を起こさせるために、中性子を吸収しやすいホウ素などの物質をウランのそばに置いて核反応速度を制御する。これを制御棒という。

広島型原子爆弾の仕組み



原子炉の制御棒

沸騰水型

加圧水型

資源エネルギー庁

http://www.enecho.meti.go.jp/e-ene/handbook/04_sikumi/4201_type_a.html

制御棒

B₄Cセラミックスの高温焼結

B₄C: 酸およびアルカリ水溶液に対する耐食性が優れている
対酸化性に劣る
極めて高い硬度を持ち、ダイヤモンドおよび
cBN(立方晶(cubic)窒化硼素)に次ぐ超硬物質

用途: 高硬度を利用した硬質材料の研磨,
ラッピング用の遊離砥粒, サンドブラストノズル,
粉碎機の衝撃版, ライナー, 線引きダイス,
乳鉢など
鋼の表面硬化処理および**原子炉の制御棒**

しかし

B_4C セラミックスは難焼結性のセラミックであり、
無加圧での緻密化は達成されていなかった。

現在、高密度 B_4C セラミックス焼結体の製法としては、
ホットプレス焼結(HIP)またはスパークプラズマ焼結(SPS) が用いら
れている。

いずれの場合も加圧が必要であり、形状も制限されたもの である。

超硬物質である B_4C は焼結後の加工が困難であり、
形状の制限は B_4C セラミックスの工業的利用の大きな妨げ となってい
る。

原子炉の制御棒への利用においても、
運転期間中常に原子炉内の高温・高中性子照射等過酷な環境下におかれる

従って 照射損傷・変形によってペレットに割れ(クラック)が発生し被覆管と強固な相互作用を生じる場合がある
これが制御棒寿命の制限因子になっている

現在、制御棒長寿命化のための技術として、割れたペレット片が相互にズレを生じて被覆管と相互作用を起こさないよう にシュラウド管と呼ばれる薄い金属管をペレットに被せ、

ペレットを固定化する方法が研究されている。

しかし、この方法では制御棒構造の複雑化・高コスト化を招いてしまうため、高速炉実用化時代に向け更なる技術開発 が必要となっている。

原子炉制御棒に用いる高密度 B_4C セラミックスは、
現在HIPにより作られている。

この場合加圧焼結を行っているためペレット表面は緻密化するがそれに対して
内部は密度の低い状態になっている。

これはペレットが中性子と反応する際に発生するHeの排気には不利な状態である
と同時に外周の破壊とともに全体にわれが発生する原因になっていると考え
られる。

一方、電磁波による焼結では全体加熱であり、外部より常に内部の温度を高くし
て焼結することが可能である。

これにより、内部の密度が最も高く、外部はむしろ密度の低い状態のペレットを焼
結することが可能となる。

また、実際の使用時も中性子による、全体加熱が行われており、試料作成時から
使用時と同様な温度勾配の元でペレットを作成することにより、使用時の熱ひず
みを小さく抑えることが可能であると考えられる。

電磁波焼結で緻密化の促進効果が有効に働くためには、
成形体の密度が均一であり、含まれる空孔が一定サイズ以下である必要がある。

用いる粉体の粒径及び分散剤の最適化。

焼結パターンによる効果、特に、焼結時の電界強度に依存する、電磁波焼結独特の緻密化促進効果の検討。

その結果、同じ焼結温度に於いて、強電界中(高出力)で焼結を行った試料は高密度化する傾向が観測された。

試料の断熱法、昇温プロセス、電磁波強度を調整し焼結を行ったところ、現在2100°Cの焼結温度で相対密度90%の緻密化を達成した

従来加熱法による無加圧、無添加のB₄Cの焼結では90%までの緻密化が達成された報告はなく、この緻密化の促進は電磁波焼結特有のものであると考えられる。

第2話 おわり

3. ルビーはなぜ赤いか？

結晶とガラスの色について考えてみよう

まず最初に ルビー って何だろう？

私の参考書

大変おもしろ
い



私の持っているルビー



ルビー

出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

ルビー(Ruby、紅玉)とは、赤色代表する宝石である。7月の誕生石。石言葉は「熱情・純愛」。

目次

- 1 性質
- 2 概要
- 3 産業への用途
- 4 その他
- 5 関連項目
- 6 外部リンク

性質

ルビーはコランダム(鋼玉:こうぎょく)と呼ばれる鉱物の一種である。

コランダムは宝石の中ではダイヤモンドの次に固い鉱物で、モース硬度は9。主成分はアルミナ=酸化アルミニウム(Al_2O_3)である。



ルビー



ルビーの原石

概要

コランダムの中で赤色を示すものをルビーと呼び、透明なものから不透明なものまであり、当然、透明感が高く、インクルージョン（不純物やキズなど）の少ない物が高価である。

コランダムは不純物（金属イオン）の違いで色が変わる。不純物としてクロムが混入すると濃い赤色のルビーになる。鉄・チタンが混入すると青色のサファイアとなる。また、薄い赤色のものを「ピンクサファイア」と呼ぶ（ルビーの発色機構は色素を参照）。

ミャンマー、スリランカ、タイ、カンボジア、タンザニア、マダガスカルなどが原産地である。なかでもミャンマーでは「ピジョン・ブラッド」（ハトの血）と呼ばれる最高級のルビーが得られる。

成分中に金紅石の針状結晶が混ざることによって反射光が星状に見えるものは「スタールビー」と呼ばれ、珍重されている（スター効果、スターサファイアもある）。

色彩的には赤から外れるが、インド産の透明感のない小豆色のサファイアにスター効果の現れるものがあり「インドスタールビー」と呼ばれる。

産業への用途

高い硬度を有することから、時計の軸受け、レコード針などに用いられる。また、かつては人工的に作られた合成ルビーが、固体レーザー素子として用いられた（ルビーレーザー）。

また、高い硬度は抗切削性（磨耗しにくい性質）があるため、腕時計など小型精密機械の軸受などにも利用される。

その他



腕時計の中の石（ルビー）

コランダム

http://www.wikitravel.org/wiki/Main:About_Wikitravel.

出典: フリー百科事典『ウィキペディア (Wikipedia)』

コランダム (corundum) は、酸化アルミニウム (Al_2O_3) の結晶からなる鉱物。鋼玉 (こうぎょく) とも呼ばれる。赤鉄鉱グループに属する。

純粋な結晶は無色透明であるが、結晶に組みこまれる不純物イオンにより色がつき、ルビー（赤色）、サファイア（青色）などと呼ばれ分けられる。

古くから、磨かれて宝石として珍重されたが、現在では容易に人造でき、単結晶は、固体レーザー、精密器械の軸受などに使われ、大規模に作られる多結晶の塊は研磨材、耐火物原料などに使われる。

なお、磁鉄鉱、赤鉄鉱、スピネルなどが混ざる粒状の不純なコランダムは、エメリーと呼ばれ、天然の研磨材であった。

目次

- 1 結晶構造とコランダムとの仲間
- 2 性質
- 3 産出
- 4 単結晶の人工法
 - 4.1 火炎溶融法
 - 4.2 フラックス法
 - 4.3 熱水法
 - 4.4 引き上げ法
- 5 多結晶コランダム塊の製造法
 - 5.1 白色電融アルミナ
 - 5.2 褐色電融アルミナ
- 6 用途
- 7 関連項目
- 8 参考文献
- 9 外部リンク

コランダム(鋼玉)



分類	酸化鉱物
色	灰色～青色
組成	Al_2O_3
硬度	9
比重	4.0
晶系	三方晶系
光沢	ガラス光沢
条痕	無色
劈開	なし



図1 採掘されたコランダム
の塊

結晶構造とコランダムの間

イオン半径は、アルミニウムが680pm、酸素が1260pmである。大きい方の酸素イオンを密に並べると、図2の白球の集まりになる。そして、3つの O^{2-} が接する「ヘソ」に Al^{3+} イオン(黒丸)が座るが、組成が Al_2O_3 なので、「ヘソ」の1/3は規則的に空いている。この層を積み重ねてコランダム結晶の模型を組むことができ、積むときは、黒球が座っていない下層の「ヘソ」に上の層の白球が座るようにする(図2のa)。そうするとアルミニウムの黒球は、下の層の「ヘソ」と上の層の「ヘソ」との間におさまる(図2のb)。

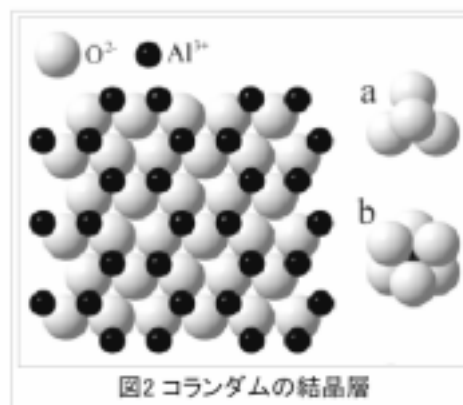


図2は六方晶的に描いてあるが、この結晶は菱面体晶にも描け、結晶構造は、対称性にまざる後方で記述される。

酸化アルミニウムの結晶はアルミナともいう。アルミナにはいろいろな結晶構造のものがあ、図2の構造のアルミナは、 α アルミナである。

酸化クロムの結晶はコランダムと相似で、図2の黒球の Al^{3+} は、 Cr^{3+} と入れ替わることができる。微量の Cr^{3+} が入れ替わるとコランダムはピンクになり、2%くらい入れ替わると全くのルビー色になる。これが、ルビーである。

Cr^{3+} でなく Fe^{3+} などが入ると青色になり、これが、サファイアである。ただし、人造単結晶(後記)では、ルビー色でないコランダムを、無色透明のものも含め、サファイアと総称することがある。

ボーキサイトをアーク炉で融解し精製して作る褐色溶融アルミナ(後記)が、黒褐色不透明なのは、Tiイオン、MgイオンがAlイオンの場所のところどころにあることによる。

ルビーはコランダムという結晶にクロムイオンが不純物として入ったもの。

コランダムに鉄イオンとチタンイオンが不純物として入ったもの。 サファイヤ

クロムイオン ~0.1% ピンク

数% 赤色

~10% 灰色

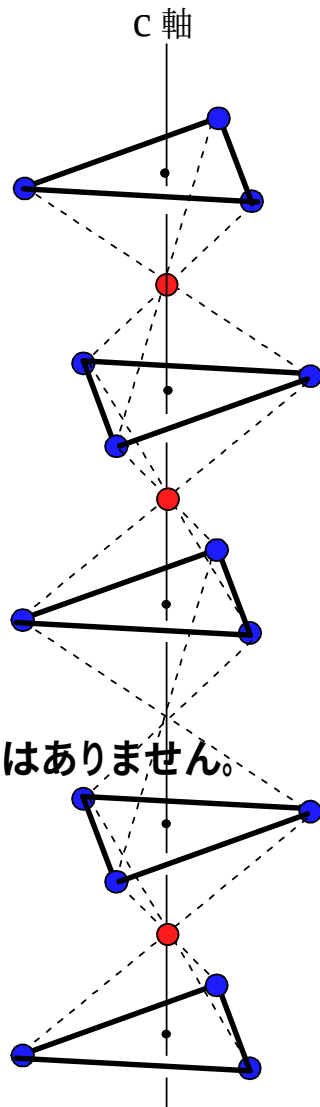
少量の鉄イオン 黄色

少量のチタンイオン 無色

同時に含むと 青色

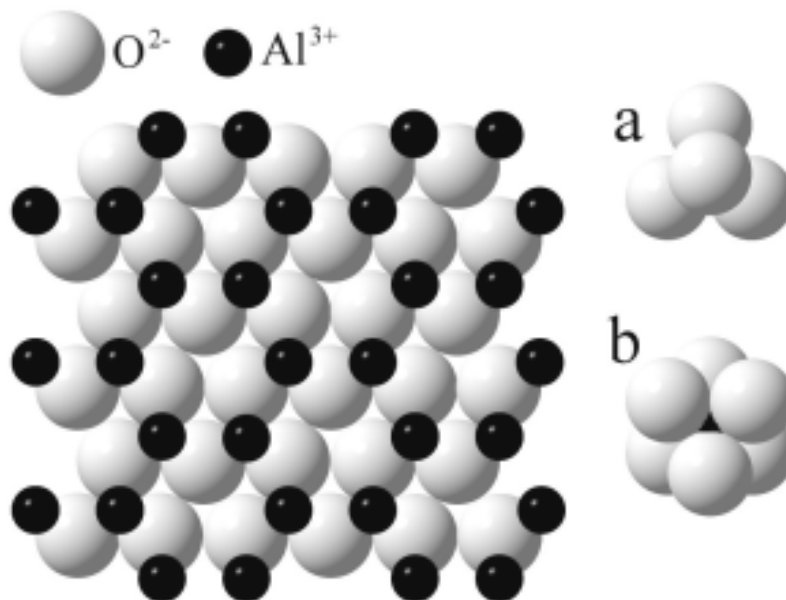
鉄イオンは2価、チタンイオンは4価
光が入ると電荷移動によりどちらも
3価になる その時黄色から赤色ま
での広い範囲の光を吸収する

コランダム の 結晶構造



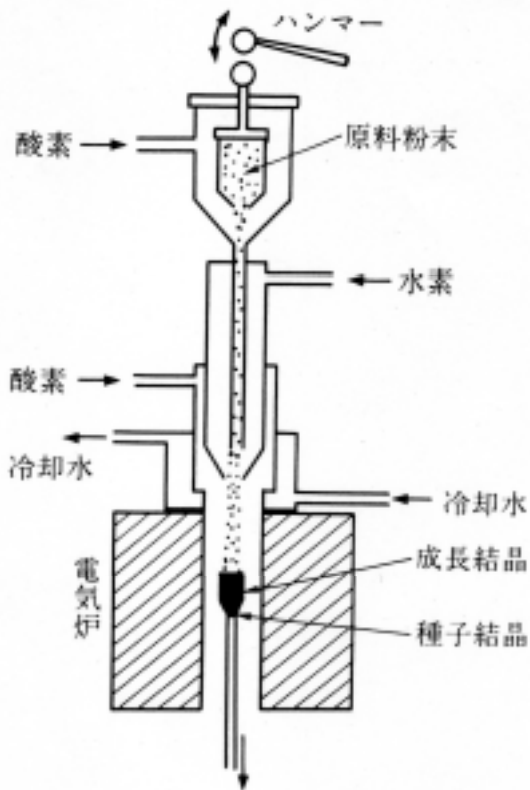
C面内は三角格子

- Al^{3+} または部分的に Cr^{3+}
- O^{-2}



高精細度の画像はありません。

ルビーの作り方 1 ベルヌーイ法 1891年



ベルヌーイ法宝石合成装置

Al_2O_3 粉末に Cr_2O_3 を少量混ぜた原料の粉を上部に於いて、ハンマーでトントンとたたいて粉を少しずつ下へ落とす。粉は落下する途中で、約 2000°C の酸素水素炎で加熱され溶けて霧状の液滴になり、下に置いた種結晶の上に積もって円筒状のルビー結晶が成長する。

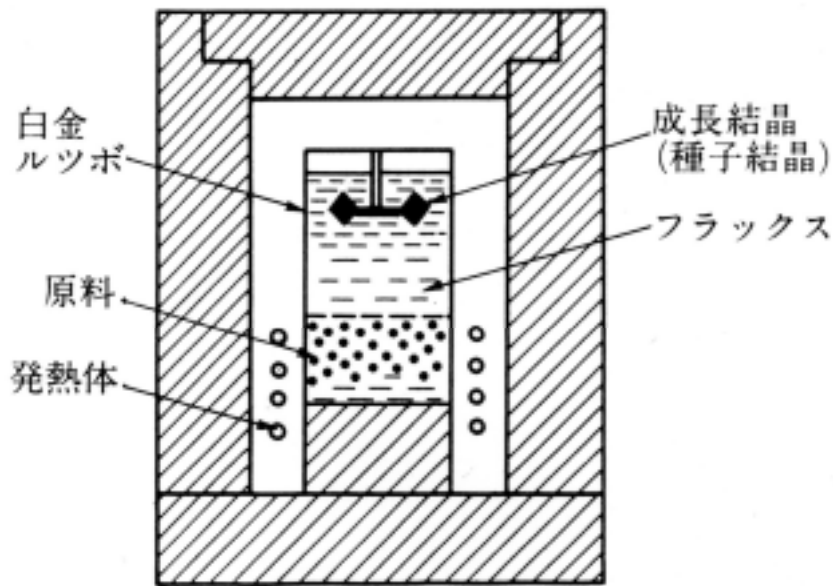
現在は直径10cmぐらいの円筒状結晶をつくることができる。

ルビーの作り方 2 フラックス法

Al_2O_3 粉末に Cr_2O_3 を少量混ぜた原料の粉とフラックスと呼ばれる融剤とを混合したものを加熱して溶かし、ゆっくり冷やして結晶を成長させる。

白金るつぼの中に種子結晶をつるしておく、フラックスにとけ込んだ原料が

対流によって上昇し種子結晶にくっついて大きな結晶ができる。



フラックス法宝石合成装置

白水晴雄・青木義和著 宝石のはなし より

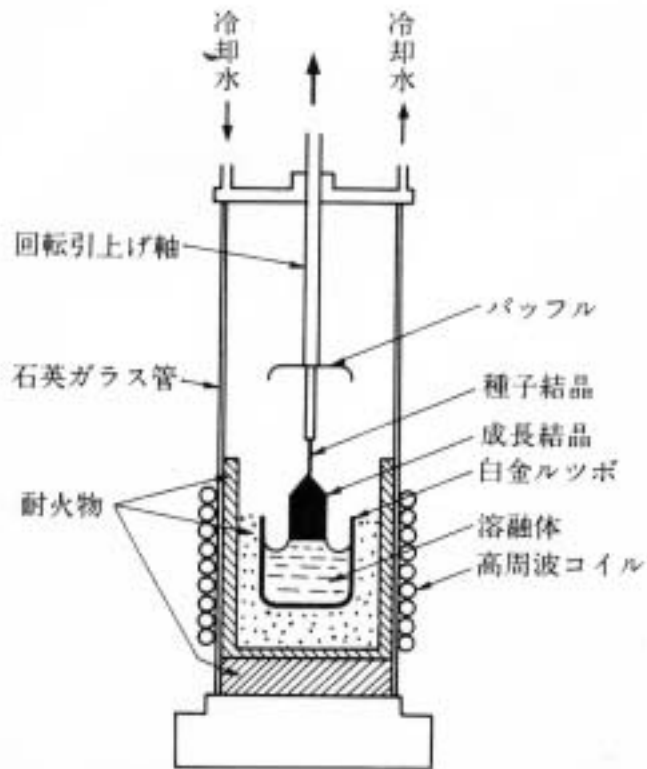
ルビーの作り方 3

チョクラルスキー法

Al_2O_3 粉末に Cr_2O_3 を少量混ぜた原料の粉を白金るつぼの中で溶融し、上から

種子結晶をつるして、溶融液面のところで種子結晶と液を十分になじませたうえ

で、ゆっくり種子結晶を回転させながら引き上げてゆく。



引上げ法宝石合成装置

白水晴雄・青木義和著 宝石のはなし より

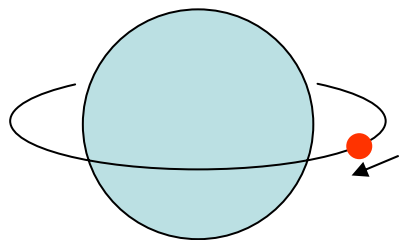
ルビーはなぜ赤いか サファイヤーはなぜ青いか

これを知るには **量子力学の世界**に入り込まなければならない

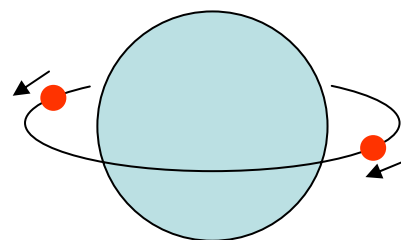
ちょっと退屈かもしれないが我慢しよう

ガラスの色 陶器の色 基本は同じ

原子のエネルギー状態を考える



水素原子



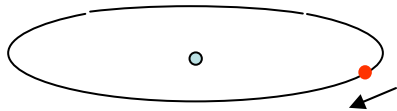
ヘリウム原子

実際のスケールはこんなものではない

水素原子核(陽子) の直径 $\sim 10^{-15}$ m

原子の直径 $\sim 10^{-10}$ m

電子の直径 $\sim 10^{-15}$ m



水素原子

原子あるいは分子の中では軌道は連続的に自由にできるものではない。

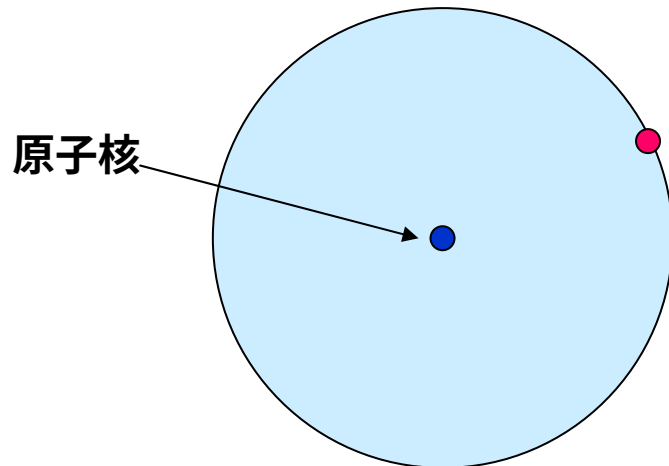
量子力学の知識が必要

まず 古典力学 では

粒子 (電子) の運動エネルギー

$$E = -\frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}$$

中心力場のポテンシャルエネルギー



このような運動は軌道放射のためにエネルギーが失われ、電子の軌道はだんだん小さくなって原子核に吸い込まれる。

量子力学の方法

$$E = -\frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r} = -\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} \quad \because p = mv$$

ちょっと飛躍があるが これを量子力学的に表すと

Schrödinger 方程式に書き直す

$$\mathcal{H} = -\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r}$$

$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$ はオペレーターといって 状態を表す波動関数にかかる

量子力学の方法

$$\mathcal{H} = -\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r}$$

波動関数がわかっているとして

$$E = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle \quad \text{を求める}$$

$$E = \langle \phi | \mathcal{H} | \phi \rangle$$

$$\mathcal{H} = -\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{e^2}{r}$$

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r}$$

l^2 もオペレーターと呼ばれる物で

$$l^2 = - \left\{ \left(y \frac{\partial}{\partial z} - z \frac{\partial}{\partial y} \right)^2 + \left(z \frac{\partial}{\partial x} - x \frac{\partial}{\partial z} \right)^2 + \left(x \frac{\partial}{\partial y} - y \frac{\partial}{\partial x} \right)^2 \right\}$$

もオペレーターと呼ばれる物

この数学的な取り扱いここでは詳しく述べない

すると

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\hbar^2 l^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \quad \text{は}$$

$\phi = R(r)Y(\theta, \varphi)$ として 二つの方程式に分離できる

$$\mathcal{H}_1 |R(r)\rangle = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\lambda \hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right\} |R(r)\rangle$$

$$\mathcal{H}_2 |Y(\theta, \varphi)\rangle = l^2 |Y(\theta, \varphi)\rangle$$

このような波動関数は 18世紀から19世紀にかけて ル・ジャンドル達
数学者によって求められていた

物理ではそれを使う

$$\mathcal{H}_1 |R(r)\rangle = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{\lambda \hbar^2}{2mr^2} - \frac{e^2}{r} \right\} |R(r)\rangle$$

これを解くと

$$E_1 = -\frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} \quad n=1,2,3,\dots$$

これを主量子数という

$n=\infty$ のときエネルギーはゼロ $n=1$ のときエネルギーは最低

$$\mathcal{H}_2 |Y(\theta, \varphi)\rangle = l^2 |Y(\theta, \varphi)\rangle$$

$Y(\theta, \varphi)$ は球関数と呼ばれる物で

$$Y(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

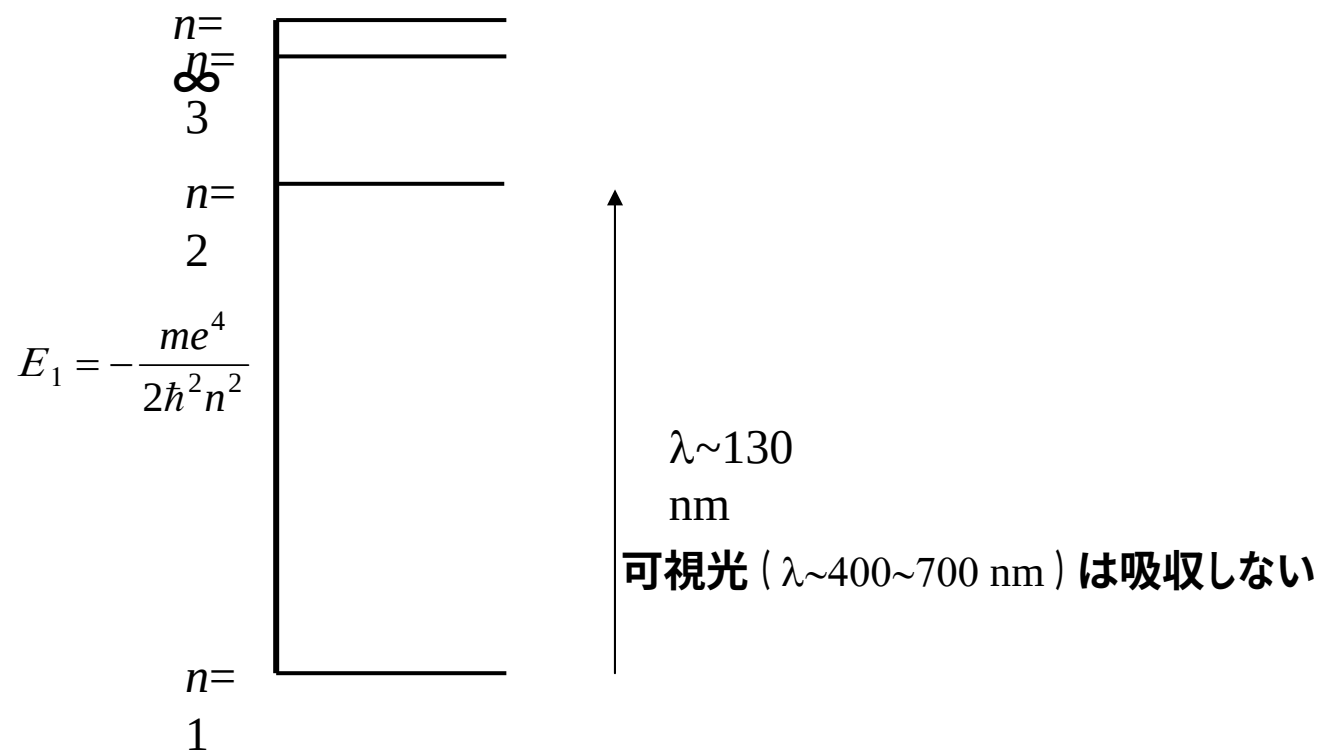
として定義され 数学的に求められている物である。

l を方位量子数 m を磁気量子数という

これを使って角度成分を対角化できる

こんな風にして

n, l, m , の三つの量子数でエネルギー状態が決まる



結局

原子の中では軌道は連続的に自由にできるものではない。

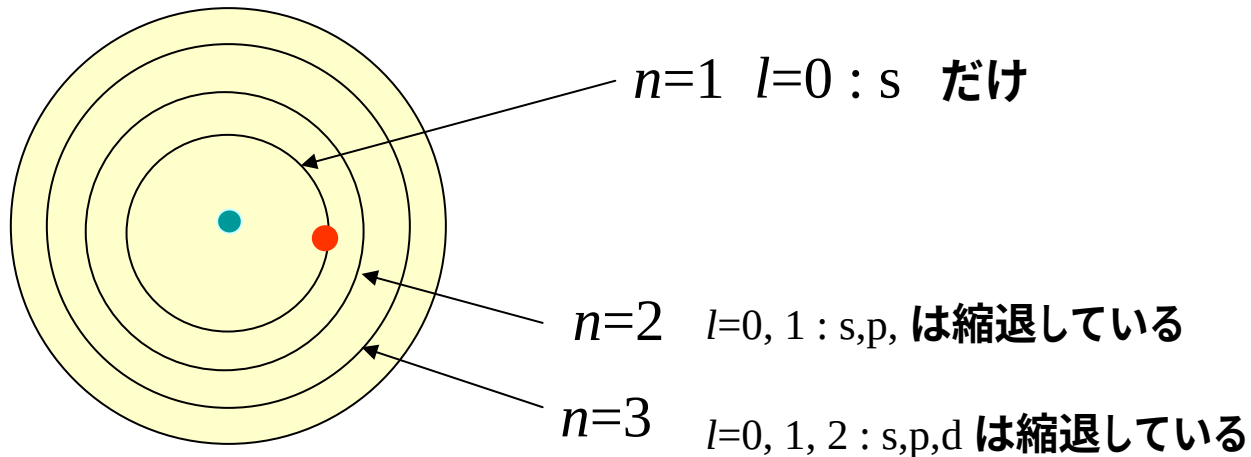
量子力学の教えによれば電子の占める位置は

主量子数 $n=1,2,3\cdots$ 、

軌道量子数 $l=s,p,d,f,\cdots$: $s: l=0$, $p: l=1$, $d: l=2$,

がとびとびの値をとる

エネルギー間隔はX線領域 可視光では透明



沢山の電子がある場合は

主量子数 $n=1,2,3\cdots$ 、方位量子数 $l=s,p,d,f,\cdots$ $l=0:s, l=1:p, l=2:d,$

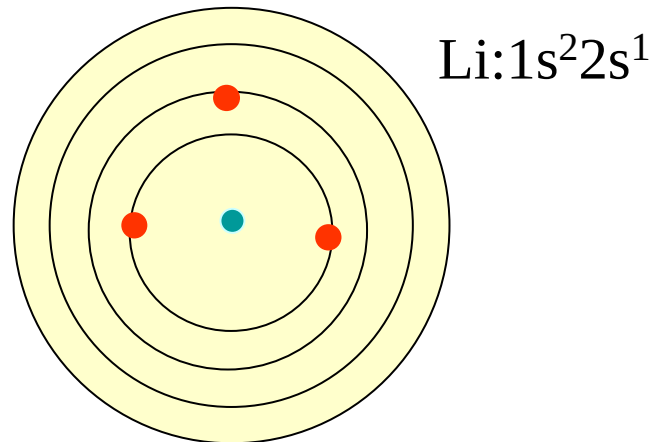
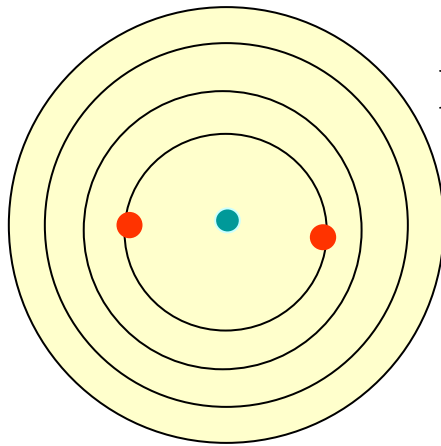
がとびとびの値をとって、順次電子が埋まってゆく

H: $1s^1$, $H^+:$ $1s^0$, He: $1s^2$,

Li: $1s^2 2s^1$, Be: $1s^2 2s^2$,

B: $1s^2 2s^2 2p^1$, C: $2p^2$, N: $2p^3$, O: $2p^4$, F: $2p^5$, Ne: $2p^6$

閉殻が安定



Ne: $1s^2 2s^2 2p^6$ (電子10個) , Ar: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ (電子18個) , が閉殻で安定

ところが、

K: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$, Ca: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$, のように 3d 軌道を飛ばして 4s の方に先に入る

その次から

Sc: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$, Ti: $3d^2 4s^2$, V: $3d^3 4s^2$, Cr: $3d^4 4s^2$, Mn: $3d^5 4s^2$,

Fe: $3d^6 4s^2$, Co: $3d^7 4s^2$, Ni: $3d^8 4s^2$, Cu: $3d^9 4s^2$, Zn: $3d^{10} 4s^2$

遷移元素の場合は、それらのd軌道にスピンおよび軌道角運動量がお互いに打ち消さない、そのため大きな磁気モーメントが現れる

周期律表（日本物理学会（1967年発行）による）

金												半導体元素		陰性元素			希ガス	#
(ns) ¹	(ns) ²											(2p) ¹	(np) ²	(np) ³	(np) ⁴	(np) ⁵	² He	1
陽性 ← ¹H 1.0080 → 陰性																		
3Li	4Be	性 元 素										5B	6C	7N	8O	9F	10Ne	2
6.939	9.0122											10.811	12.011	14.007	15.999	18.998	20.183	
遷移金属元素																		
11Na	12Mg	13Al	(n-1d) ²	(3d) ³	(3d) ⁴	(3d) ⁵	(3d) ⁶	(3d) ⁷	(3d) ⁸	(n-1d) ¹⁰	(n-1d) ¹⁰	(np) ¹	14Si	15P	16S	17Cl	18Ar	3
22.990	24.312	26.982	(ns) ²	(4s) ²	(4s) ²	(4s) ²	(4s) ²	(4s) ²	(4s) ²	(ns) ¹	(ns) ²	(ns) ²	28.086	30.974	32.064	35.453	39.948	
19K	20Ca	21Sc	22Ti	23V	24Cr	25Mn	26Fe	27Co	28Ni	29Cu	30Zn	31Ga	32Ge	33As	34Se	35Br	36Kr	4
39.102	40.08	44.956	47.90	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.37	69.72	72.59	74.922	78.96	79.904	83.80	
37Rb	38Sr	39Y	40Zr	41Nb	42Mo	43Tc	44Ru	45Rh	46Pd	47Ag	48Cd	49In	50Sn	51Sb	52Te	53I	54Xe	5
85.47	87.62	88.906	91.22	92.906	95.94	(99)	101.07	102.91	106.4	107.87	112.40	114.82	118.69	121.75	127.60	126.90	131.30	
55Cs	56Ba	57-71La	72Hf	73Ta	74W	75Re	76Os	77Ir	78Pt	79Au	80Hg	81Tl	82Pb	83Bi	84Po	85At	86Rn	6
132.91	137.34		178.49	180.95	183.85	186.2	190.2	192.2	195.09	196.97	200.59	204.37	207.19	208.98	(210)	(210)	(222)	
87Fr	88Ra	89-103Ac	104Ku	57La	58Ce	59Pr	60Nd	61Pm	62Sm	63Eu	64Gd	65Tb	66Dy	67Ho	68Er	69Tm	70Yb	71Lu
(223)	(226)		(260)	138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.35	151.96	157.25	158.92	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97
原子量(元素記号の下 の数字)はC.R. XXIII CONFERENCE,(1965)																		
89Ac	90Th	91Pa	92U	93Np	94Pu	95Am	96Cm	97Bk	98Cf	99Es	100Fm	101Md	102No	103Lr				
(227)	232.04	(231)	238.03	(237)	(242)	(243)	(247)	(247)	(249)	(254)	(253)	(256)	(256)	(257?)				

Al の場合は

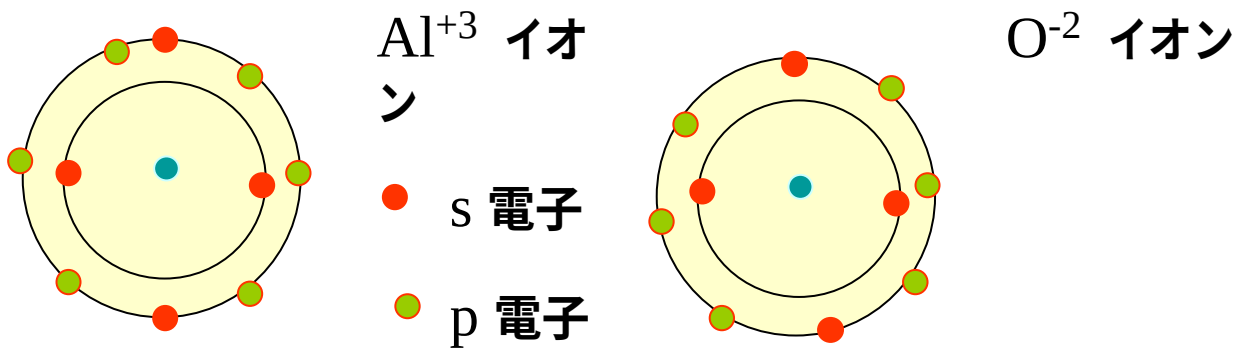
Al: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ (電子13個) だが電子3個を出して Neと同じく

Al^{3+} : $1s^2 2s^2 2p^6$ (電子10個 閉殻) が安定 すなわち +3価になりたがる

O の場合は

O: $1s^2 2s^2 2p^4$ (電子7個) だが電子2個をもらって Neと同じく

O^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6$ (電子10個 閉殻) が安定 すなわち -2価になりたがる



Cr の場合は

Cr: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^4 4s^2$ (電子24個)

Cr³⁺: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ + 3価になりたがるが閉殻ではない

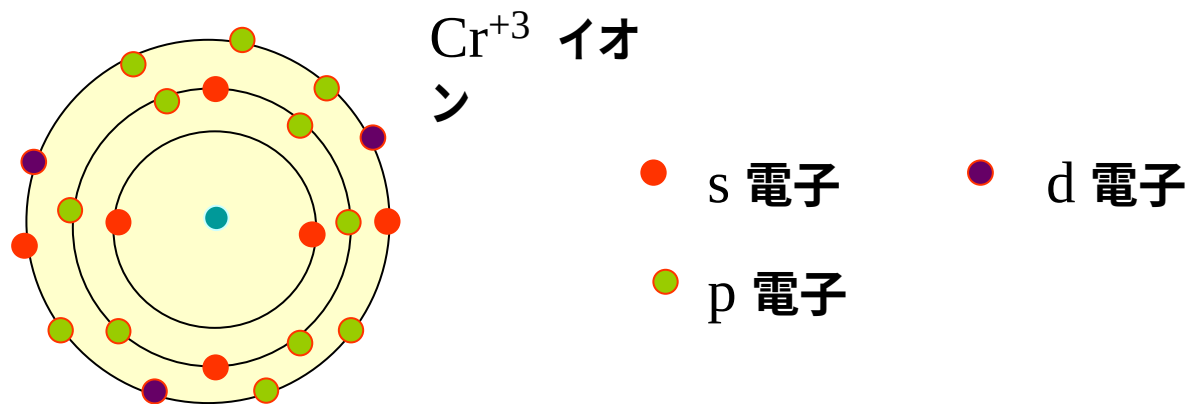
その結果

Al₂O₃ Cr₂O₃ Fe₂O₃ などが安定になる

Al₂O₃ に Cr³⁺ や Fe³⁺ が不純物として入るのは容易である

$\text{Cr}^{3+}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$ + 3価になりたがるが閉殻ではない

(ちなみに $3d$ 軌道は $2l+1=5$ の状態があり、それぞれ二つの磁気量子数が入りうるので、合計10個まで電子が入ることができ、その時閉殻になる)



しかし このような化合物 (イオン結晶) に入った 最外殻のd電子はまわりの影響を受けて孤立した原子の軌道状態と異なる

どんな影響を受けるか

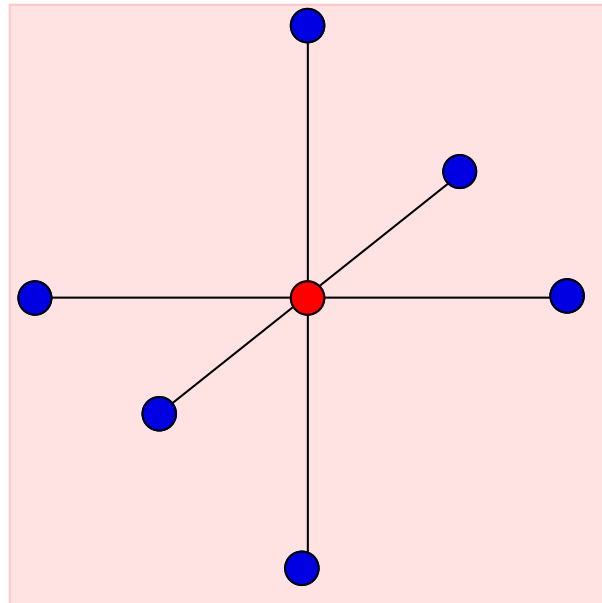
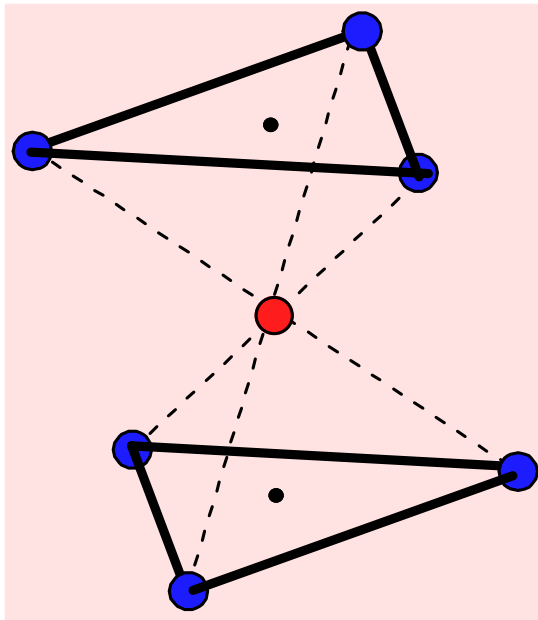
$3p$ 軌道までは安定 電子状態を変化させるためには紫外線領域の電磁波が必要

可視光の電磁波はエネルギーが小さいので吸収しない 無色透明

Cr^{3+} イオンは結晶の中にある

Al_2O_3 は三角格子を組んでいる

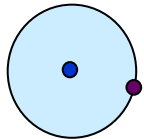
三角格子は右図のように書くこともできる 八面体



d電子はどんな影響を受けるか

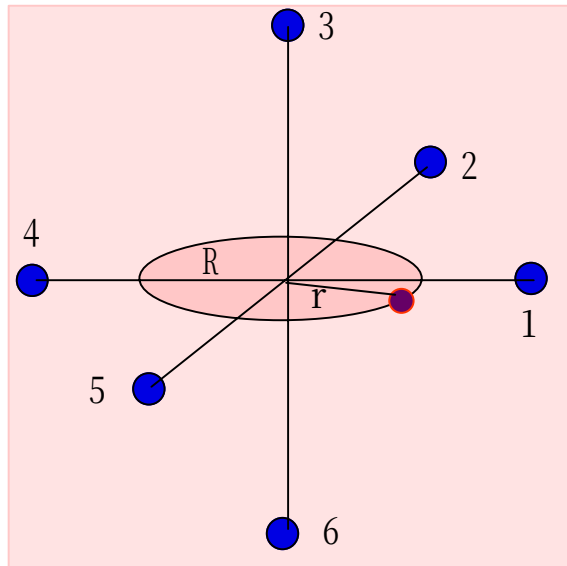
先ほどは 中心力場のポテンシャルエネルギー

$$E = -\frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{r}$$



d 電子

$$\mathcal{H} = -\frac{p^2}{2m} - \frac{e^2}{r} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r}$$

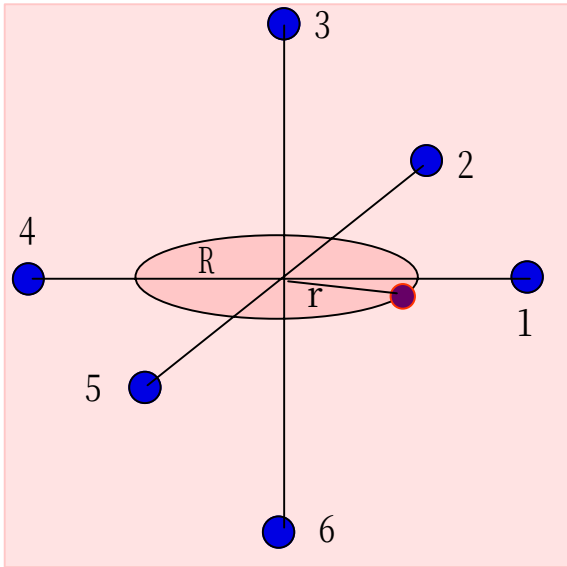


結晶の中にはいると

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} + \sum_i^6 \frac{Ze^2}{|R_i - r|}$$

これを解くと $n=3$ 主量子数の

$l=2$ (3d) 軌道の縮退がとける



$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r} + \sum_i^6 \frac{Ze^2}{|R_i - r|}$$

$$\sum_i^6 \frac{Ze^2}{|R_i - r|} \quad \text{を級数展開すると}$$

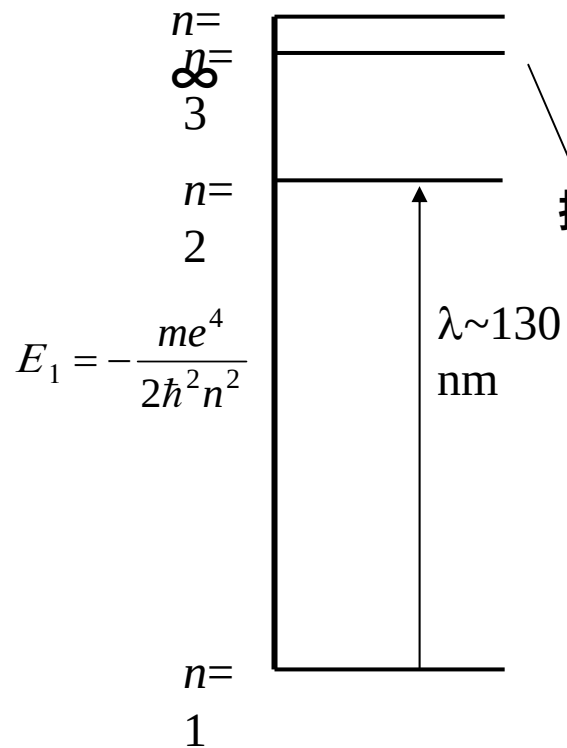
$$Y(\theta, \varphi) = \Theta_{lm}(\theta) \Phi_m(\varphi)$$

で対角化できることがわかる

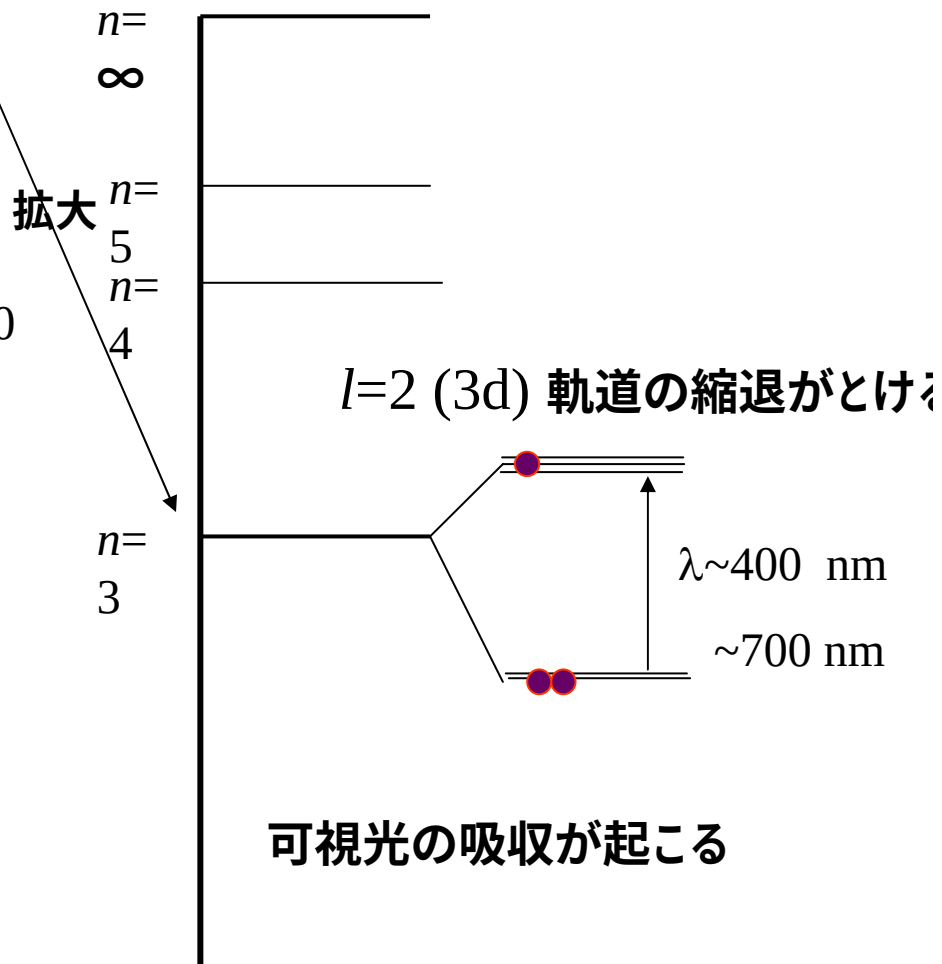
これを解くと $n=3$ 主量子数の

$l=2$ (3d) 軌道の縮退がとける

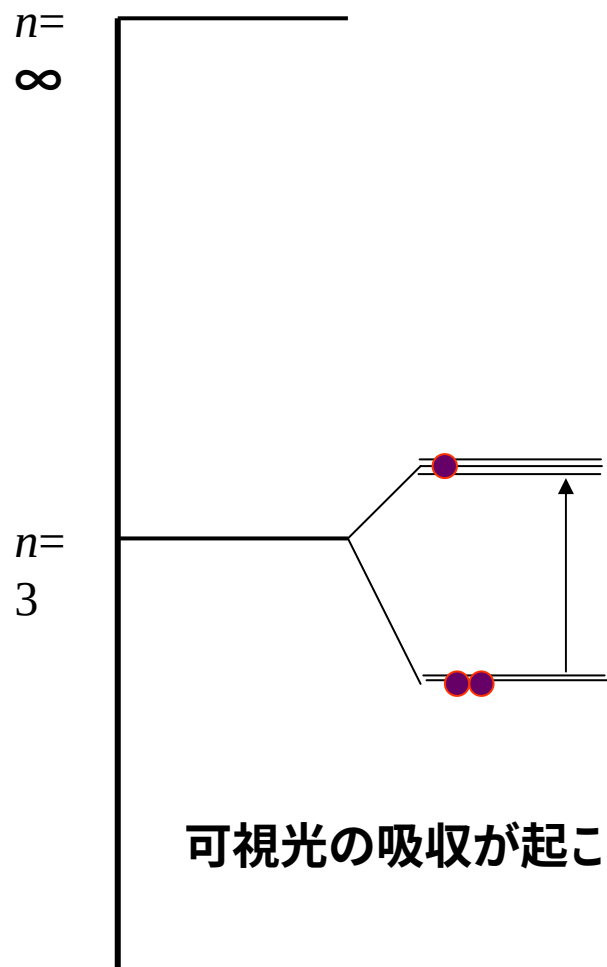
原子の場合



結晶の場合



結晶の場合



可視光の吸収が起こる

他の多くの宝石においても 同様の現象によって色がつく

エメラルド:緑柱石 ベリル ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) : Cr^{3+}

鉄族イオンの不純物が入らない結晶は無色透明

ダイヤモンド

純粋なコランダム

宝石のはなしは切りがない。 本を読むことを勧める。

ガラスの色

ガラスも基本的には、局所的に結晶と同じ

ガラスの着色方法は、遷移元素を使うのが一般的。

塩化コバルト(II) 淡青色

塩化コバルト(II)六水和物 濃紺色

硫酸銅(II)五水和物 緑色

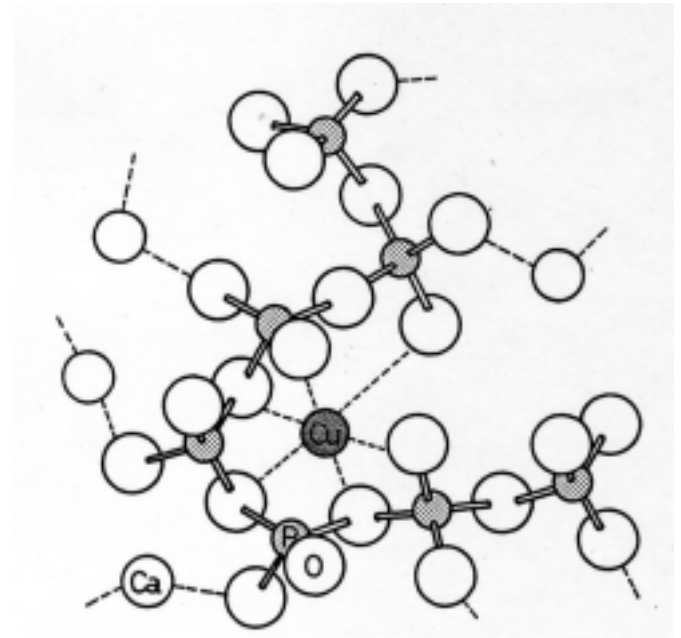
酸化銅(I) 緑色

硫酸ニッケル(II)六水和物 紫～淡茶色

酸化マンガン(IV) 紫色

酸化鉄(II) 茶色 緑

クロム酸カリウム 草色



$\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ガラスの構造

赤色～黄色は金属または半導体の微粒子を使って発色させる。

赤いステンドグラス 金の微粒子の表面プラズマ
では プラズマ とは

原子核と電子がバラバラになって独立に運動する状態

数万度という高温ではすべての原子がこうなる

たとえば重水原子の場合

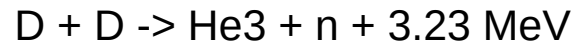
原子核の運動エネルギーが大きくなってクーロン力に逆らって

衝突し 原子核がくっついて別の原子核になる

そのとき膨大なエネルギーを出す 核融合

核融合とは

2つの原子核が十分近づくと、原子核の間に働く引力(核力)が静電的な反発力(クーロン力)に打ち勝って1つに融合し、新しい原子核が生まれることがあります。これを核融合反応と呼びます。[重水素\(D\)](#)や[3重水素\(T\)](#)のような軽い元素の場合には、核融合反応によって全質量がわずかに減少し、エネルギーに変わります



<http://p-grp.nucleng.kyoto-u.ac.jp/fusion/fusion.html#fusion>

<http://www.nifs.ac.jp/index-j.html>。

しかしここでいう **プラズマ** は それと少し異なる

原子核と電子がバラバラになって独立に運動する状態

金属の場合は 自由電子 があって必然的にプラズマになっている

自由電子？

自由電子？

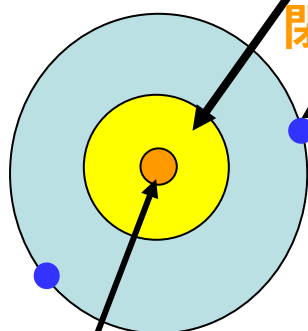
たとえば 金

Au:

原子

$\cdots 4f^{14}5s^25p^65d^{10}5f^0 6s^2$

閉殻



原子核

2-3 表 周期律表 (日本物理学会 (1967 年発行) による)

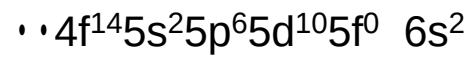
金																		半導体元素		陰性元素					希ガス													
陽性 ← H (1.008) → 陰性																		(2p) ² (2s) ²	(sp) ² (ns) ²	(sp) ² (ns) ²	(sp) ² (ns) ²	(sp) ² (ns) ²	He	1														
遷移金属元素																		5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	2														
																		14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	3															
																		28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	4											
																		48 Pd	49 Ag	50 Cd	51 In	52 Sn	53 Sb	54 Te	55 I	56 Xe	5											
																		78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	6											
																		88 Ra	89 Ac						90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

自由電子？

たとえば 金

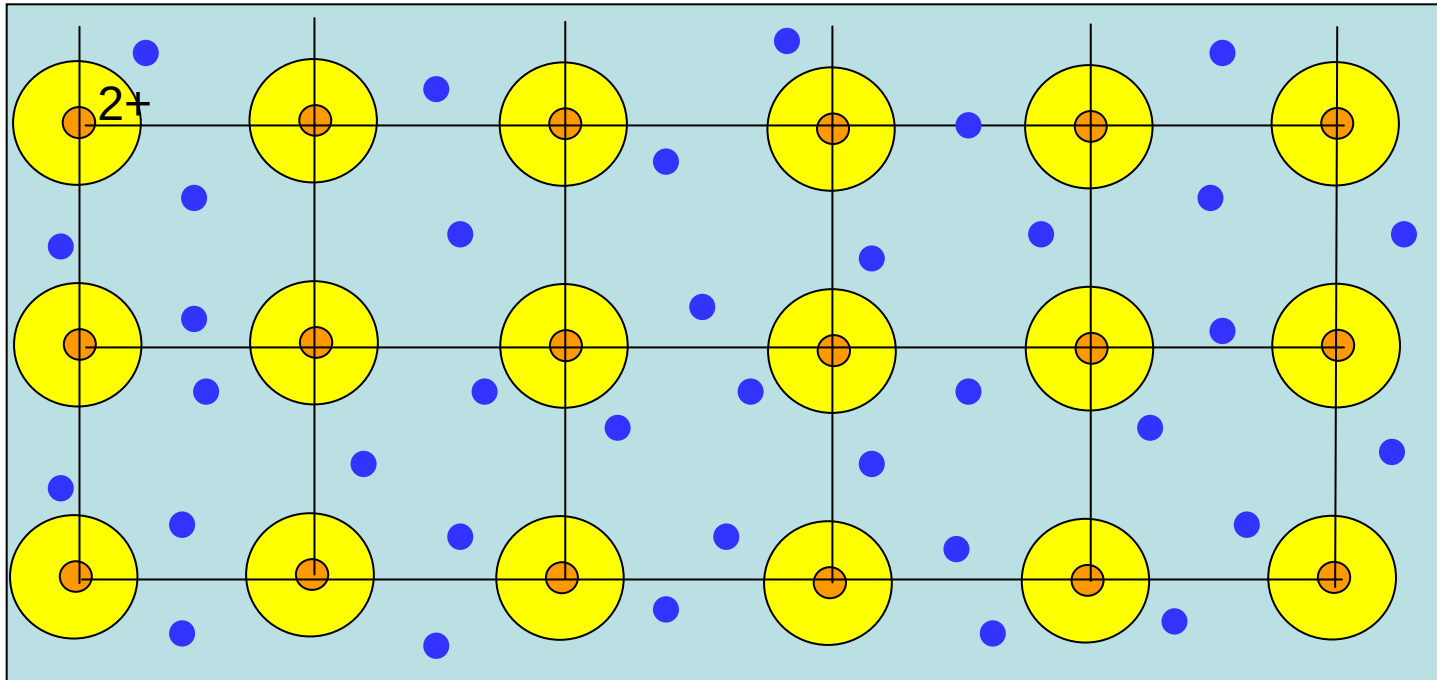


Au:



結晶の中 閉殻は $2+$

自由電子

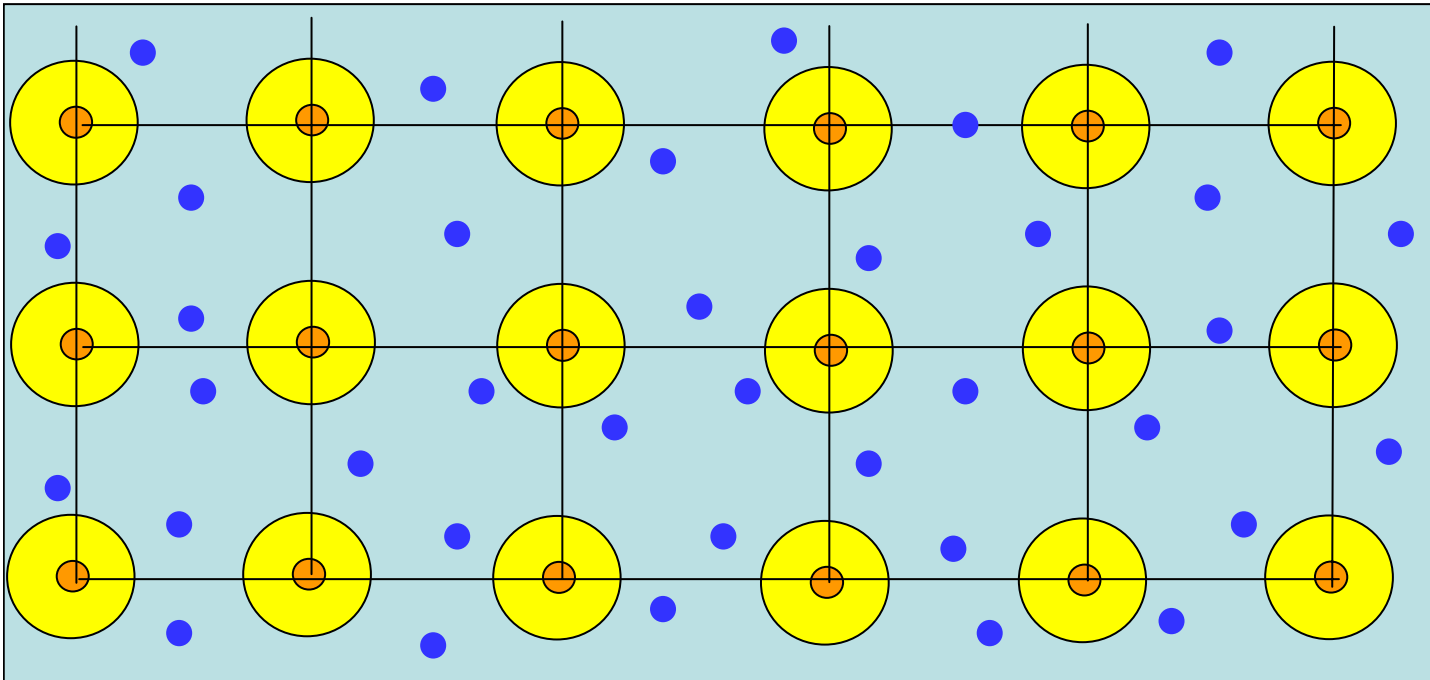


直流電場がかかると、電子は+の方向へ移動する：電流が流れる

交流電場（波長が格子間隔より十分長い電磁波）がかかると、電子は集団で結晶の中を行ったり来たりする

この一斉に動く集団運動を**プラズマ振動**という

でも、振動数が早くなるとついて行けなくなる



どれくらい早くなるとついて行けなくなるか？

交流電場 $E = E_0 \exp(i\omega t)$

電子の運動方程式は $m\ddot{x} = -eE$

これを解くと $x = -\frac{eE_0}{m\omega^2}$

電子密度を N とすると、これによってできる偏極 (分極) は

$$P = -eNx = -\frac{Ne^2}{m\omega^2} E_0$$

$$P = -eNx = -\frac{Ne^2}{m\omega^2} E_0$$

電束密度 $D = \varepsilon E = E + P$

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{m\omega^2} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$$

ただし $\omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{m}}$

プラズマ振動数

プラズモン

$\omega < \omega_p$ のときは ε は負で、電磁波 (光) は反射する

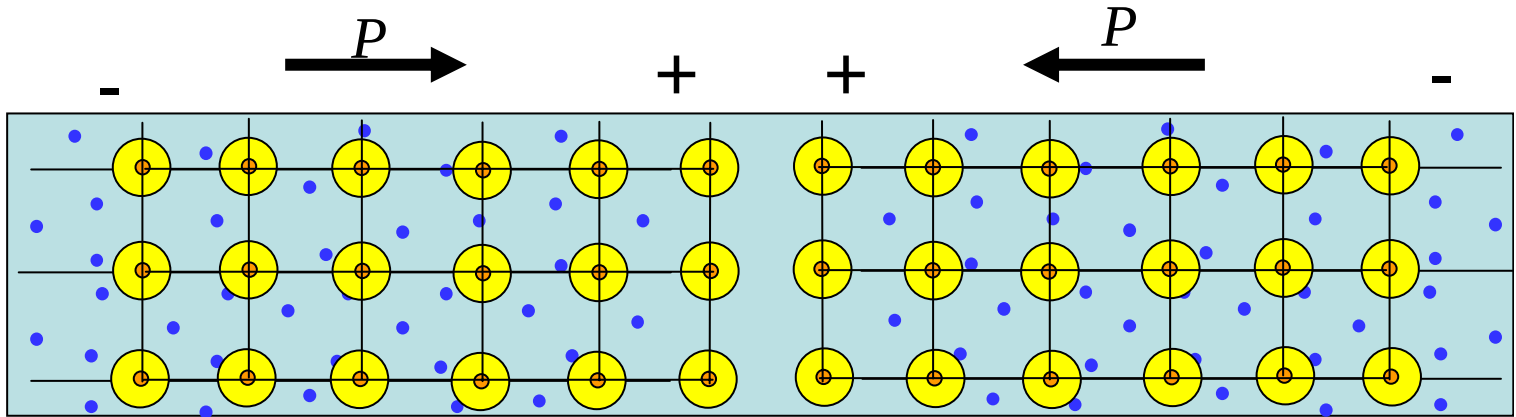
$\omega > \omega_p$ のときは ε は正で、電磁波 (光) は金属の中に入る

金のかたまりが金色 (黄色) に見えるのは、金が赤～緑色の光を強く反射するから金は非常に強く光を吸収するので金の中に入った光の色はふつう見られない

薄い膜にしたり、あるていどの大きさの微粒子にすれば青～青紫色の透過光が観察できる

金のかたまりの場合

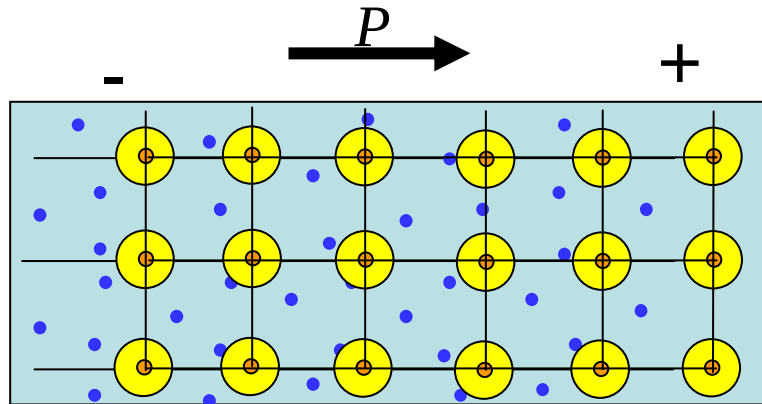
光の波長が金のかたまりより小さいので、波長程度の局所的に分極が起こっても、かたまり全体としては分極していない



しかし 微粒子の場合

しかし 微粒子の場合

大きな反分極電場ができて 一斉に動く電子の運動を戻す力が強くなる



そのために 振動運動が弱くなる

そして 粒子の大きさと波長が同じくらいになると 共鳴がおこる

表面プラズモン共鳴 強い吸収が起こる

金の球形粒子の場合だいたい緑色の光の振動数になる

緑色の光が強く吸収されるので、透過光の色が赤紫色になる

<http://www.grn.mmtr.or.jp/~noriko/GoldColloid/explanation.html>

[参考文献]

微粒子による光の吸収についてもっと正確なことを知りたければ

G.Mie, "Beitrage zur Optik truber Medien, speziell kolloidaler Metallosungen", *Annalen Physik*, **25**, 377-445 (1908).

Mie (ミー) 理論

金の微粒子の凝集による色の変化

J.C.Maxwell-Garnett, "Colours in Metal Glasses and in Metallic Films", *Phylosophical Transactions*, **302**, 385-420 (1904).

Maxwell-Garnett (マックスウェルガーネット) 理論

スペクトルの具体的な計算方法

C.A.Foss, Jr., G.L.Hornyak, J.A.Stockert, and C.R.Martin, "Template-Synthesized Nanoscopic Gold Particles: Optical Spectra and the Effects of Particle Size and Shape", *Journal of Physical Chemistry*, **98**, 2963-2971 (1992).

金、銀、銅の正確な光学定数

P.B.Johnson and R.W.Christy, "Optical Constants of the Noble Metals", *Physical Review B* **6**, 4370-4379 (1972).

こんな風にして

ガラスの色については

物理学の立場からは 二通りのメカニズムがある

必要な色によって使い分けされている

第3話 おわり

4. 柿右衛門の赤絵のなぞ

佐賀県の唐津、有田、伊万里地方は焼き物で有名。

いい土があったことが重要

陶器と磁器の違い

陶器：

粘土を原料として、窯で1100~1300℃で焼いた もの
透光性なし、吸水性あり、たたくと鈍い音

磁器：特殊な石を原料として、窯で高温で焼いたもの

半透光性、吸水性なし、陶磁器の中では最も硬く、軽く弾くと金属音
(有田焼 (伊万里焼) や九谷焼)

特殊な石

焼結して多結晶となるもの、可塑性を向上させ、かつフラックスとして融点を下げる

具体的には、カリオンが使われる
透水性向上のために長石、石英の粉末が混ぜられる。

カリオン

カオリナイト ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$)

という鉱物を主成分とする粘土

中国の景德鎮という焼物に使われていた

唐津焼：佐賀県の焼物の歴史は室町時代の唐津焼から始まる。
豊臣秀吉の朝鮮出兵後連れて帰った朝鮮陶工たちによって
新技法が取り入れられ発展した。

ちょっと地味だが茶人たち
に愛された

有田焼：伊万里焼：

17世紀初頭

**豊臣秀吉の朝鮮出兵後連れて帰った朝鮮陶工
の一人、李参平が祖とされる**

有田の泉山で白磁鉱（長石、カリオン）を発見

1616年白磁器の焼成に成功

「染付」は白地に藍色一色で図柄を表わした磁器の生地にコバルト系の絵具である「呉須」(焼成後は藍色に発色する)で図柄を描き、釉薬を掛けて焼造する。

当時の朝鮮半島磁器には色絵の技法がなかったため、有田でもしばらくは染付や青磁、白磁のみで色絵は作られていなかった。

1647年酒井田柿右衛門がそれまで困難とされていた赤絵付に成功した。

それまで白い素地に藍色の模様が主流であった有田焼は美しく色鮮やかな絵柄の磁器として高い評価を得る

色絵花鳥文大深鉢
(いろえかちょうもんおおふかばち)
東京国立博物館所蔵

濁手藤文鉢

http://www.k3.dion.ne.jp/~m_kato2/kakiemon.html#

酒井田柿右衛門の世界

**乳白色 (濁手) の地肌に赤色系の上絵を焼き付けるという柿右衛門様式の作風を確立し、その作品はヨーロッパなどにも輸出されでは模倣品も作られた。また、磁器の発祥地である景德鎮にも影響を与えた
日本オリジナルの国際化のはしり**

**海を渡った古伊万里
-美とロマンを求めて-**

定価1,800円

昭和61年6月27日 第1刷発行

著者: 深川正

発行者: 石川晴彦

発行所: 株式会社 主婦の友社

美しい赤絵付は秘伝とされた長い間現地の陶工にだけ伝えられた

これにメスを入れたのが 元京大化学研究所教授高田利夫

酸化鉄赤絵の研究：

粉体及び粉末冶金：1958年第4巻169頁

そもそも赤い色は何からきているか

赤錆といえば聞こえが悪い

ベンガラというと皆さん知っているか

語源はポルトガル語で 赤色顔料

インドのベンガルから輸入されたのでこの言葉ができた

京都の町屋の紅柄格子

赤レンガ 6千年まえから焼成された

鉄橋のさび止め

実は鉄の酸化物 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ アルファヘマタイト

コランダムと同じ結晶

古代 縄文弥生時代土器の着色顔料としてつかわれた

古墳時代 古墳の中の彩色

奈良時代 寺院や仏像の装飾

中国や韓国からの輸入

赤土に含まれた天然ベンガラ

17 世紀 黄土 (α -FeOOHを含む土) から加熱して

酸化させた土からベンガラを人工的につくった

大量生産が可能になった

17世紀以降 神社仏閣、商家や民家の大黒柱や格子戸などの防腐剤として多用された

漆器の着色に漆と混ぜて使う

以上は加熱しない用法

陶磁器の絵付け 釉薬としてつかう

加熱 化学変化 をどう制御するか

18世紀初頭から上質の国産ベンガラが手に入るようになった

上質の国産ベンガラ

岡山県の吹屋

銅の鉱山 銅鉱の他に硫化鉄鉱

1707年 硫化鉄鉱→ベンガラ の発見

1970年 「大気汚染と水質汚濁など公害防止に関する
 施工法」によって廃止

硫化鉄鉱 30日間焼き続ける → 硫酸鉄結晶



硫化鉄鉱の主成分

硫酸鉄結晶を水に溶かす



上澄み液を加熱濃縮して鉄塩水溶液を冷却



潮解性が強い これを加熱して乾燥させる



これを700 °Cで1~2日間焼く 加熱分解





これができた**ベンガラ**

高温で焼いた磁器素焼きにほどこした白色釉の上に 赤の釉薬で絵付けし焼成する

釉薬： ベンガラ粉末と融剤（ガラス質の物質）を混ぜたもの

融剤： PbO-SiO_2 , $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

これを坩堝中で熔融して、水中急冷しガラス化して
それを粉碎して粉末として用いる

釉薬： ベンガラ粉末と融剤（ガラス質の物質）を混ぜたもの

融剤粉末にベンガラ粉末を重量比で10%~25%配合し、

長時間混合粉碎して赤絵具をつくる

**この混合粉碎は長時間行うほどいいと、昔から言い伝えられている
現在でも100時間程度**

次に、白色釉をほどこした下地の上にこの赤絵具を使って絵筆で図を描く

この絵着の技術も相当難しい

絵着の後乾燥し、これを炉の中で700℃~900℃の温度で、比較的短時間の焼成を行う

この焼成条件も難しい

赤絵具の作り方、混合粉碎時間、絵着の技術、焼成条件

これらの条件の微妙な違いにより、赤絵にも種々の色合いがあり、赤みの強いもの、やや紫っぽいものまである。

中でも黄色味の強い赤色は最も美しいとされ、柿右衛門は苦勞の末いい条件を見つけ出した

これらの難しい技術は秘伝として伝承されてきた

高田利夫先生の研究

色調は粒子形態の変化によるものとする

粒子形態の変化に及ぼす因子

- 1) 原料ベンガラ粒子、混合粉碎操作、焼成条件、
赤絵層の厚さ等の諸条件による色調の変化
- 2) 融剤の種類、溶解度の相違、が色調に及ぼす影響

従来神秘化されて来た赤絵製造条件について科学的に検討した

発色の原因

- a) Fe_2O_3 粒子が融剤中に粒子のまま分散し、
発色するのか
- b) Fe_2O_3 がガラスに溶融して、ガラスそのものの色か
- c) Fe_2O_3 が高温時一旦ガラスに溶融し、冷却の過程
で再結晶し、その粒子の分散に因るのか

1) 原料ベンガラ粒子、混合粉碎操作、焼成条件、 赤絵層の厚さ等の諸条件による色調の変化

実験方法

原料ベンガラ粒子：硫酸鉄を660℃で2時間焙焼

融剤：PbO-SiO₂ガラス粉末

混合比：3～20% パラメータ1

混合粉碎操作：100時間

試料：白磁板上に塗布して乾燥

焼成：760℃～1100℃ パラメータ2 5分間

実験結果

Table 1 赤絵生成の条件

Fe_2O_3 %	760°C	800°C	900°C	1100°C
3%	溶解 微黄色	溶解 同左	溶解 同左	溶解 同左
5%	赤絵 淡い黄赤色	半溶解 淡黄硝子を 生じる	殆ど溶解 淡黄色	溶解 同左
10%	赤絵 明帯黄赤色	赤絵 黄赤色	赤絵一部 脱色 黄色硝子残 部紫赤色	溶解 黄褐色
20%	赤絵 帯黄赤色	赤絵 帯黄赤色	赤絵 帯淡紫赤色	溶解 黄褐色

まとめると

Fe_2O_3 3% **のものは 760 °C以上の温度で**

透明な淡黄色のガラスとなる

これは Fe_2O_3 が融剤に溶解しガラス化

Fe_2O_3 5% **のものは 760 °Cでは淡い黄赤色の赤絵**

800 °Cでは溶解しガラス化 赤色部分が若干残る

900 °Cでは完全に溶解しガラス化 淡黄色

Fe_2O_3 10% **のものは 800 °Cまでは黄赤色の赤絵**

900 °C以上で溶解しガラス化

Fe_2O_3 20% **のものは 900 °Cまでは黄赤色の赤絵**

1100 °C以上で溶解しガラス化

この結果

融剤ガラスに Fe_2O_3 の溶解度があり黄色のガラスを作る、
溶解度は高温ほど高くなる

ことがわかった

高濃度のものは低温では赤絵になるが高温になると溶解してガラス化する

赤絵をしめす Fe_2O_3 が一旦融剤に溶解して冷却時に析出するのではないかという疑いは別の実験からなくなった

実際の赤絵は

Fe_2O_3 が10~20%であり

焼成温度が700 °C ~900°C

であるから Fe_2O_3 粉末が一部は溶解するが、
大部分は融剤ガラス中に粒子として分散残存する

したがって

発色は主として焼成後ガラスに分散する Fe_2O_3 粒子による
色調は Fe_2O_3 粒子の形態、分散状態、密度、層の厚さによる
一部溶融した黄色のガラスもわずかながら影響する

色調は Fe_2O_3 粒子の形態、分散状態、密度、層の厚さによる

粒子の大きさの異なる Fe_2O_3 粒子を作って調べる

硫酸鉄を

S1: 660 °C

S2: 700 °C

S3: 800 °C

S4: 900 °C

で 2時間焙焼して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をつくる

20% のものを 700°Cで15分焼成

試料	S1	S2	S3	S4
粒子径	0.05 μ m	0.05 μ m	0.15 μ m	0.25 μ m
色調	明黄赤 色	黄赤色	暗赤色	带紫赤 色

色調は Fe_2O_3 粒子の形態、分散状態、密度、層の厚さによる

これは焼成温度にも依存する

硫酸鉄を

660 °C で2時間焙焼して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をつくる

20% のものをつかう

焼成 条件	700 °C 15分	800 °C 15分	900 °C 15分	1000 °C 15分
粒子 径	0.05 μm	0.1 μm	0.25 μm	0.3 μm
色調	明帯黄赤色	黄赤色	暗帯紫赤色	暗焼赤色

赤絵の色調は

焼成温度が上がるにつれて明るい帯黄赤色より

順次暗くなり、

黄色味を失って高温では紫色を帯びるにいたる

色調は Fe_2O_3 粒子の形態、分散状態、密度、層の厚さによる

これは焼成温度と焼成時間にも依存する

硫酸鉄を

660 °C で2時間焙焼して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をつくる

20% のものをつかう

焼成	700 °C	800 °C	900 °C	1000 °C
15分	明帯黄赤色	黄赤色	帯淡紫赤色	暗焼赤色
1時間	明帯黄赤色	やや暗い	暗い	脱色気味
3時間	やや暗い	暗い	脱色気味	脱色

色調は Fe_2O_3 粒子の形態、分散状態、密度、層の厚さによる

この他

混合粉碎の時間変化

赤絵層厚さ変化

なども調べられている

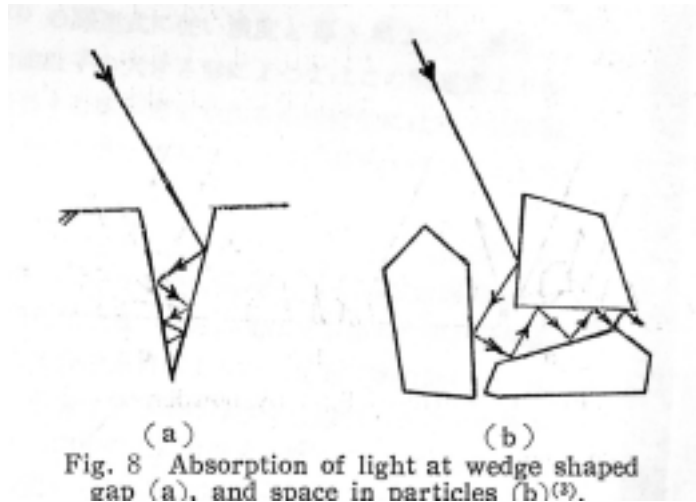
2) 融剤の種類、溶解度の相違、が色調に及ぼす影響

融剤によって $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の溶解度が異なる

そのため同じ焼成温度でも粒子の大きさが違ってくる

詳しいことは省略

粒子の大きさが違うとなぜ色調が変化するか



光のパスや反射の条件が変わる
光の吸収反射の度合いが異なる

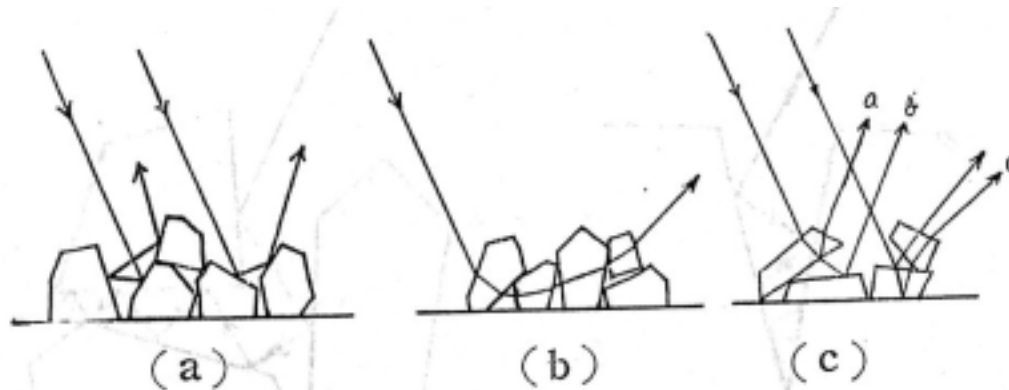


Fig. 9 Scattered light by powder⁽³⁾.

結論

赤絵の発色は

融剤ガラス中の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子分散による

分散した粒子の粒子径、形態、分散状態、層の厚さ

によって色調が変わる

これは 硫酸鉄の焙焼温度、混合比、混合粉末操作、

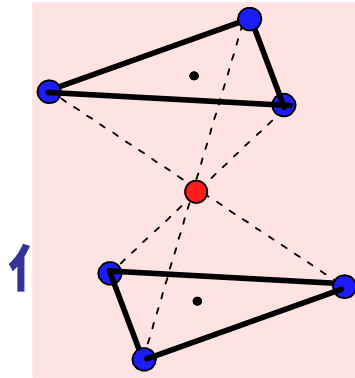
焼成時間、融剤ガラス、

などによって決まる

これらの詳細な実験データによっていい色が比較的容易に得られるようになった

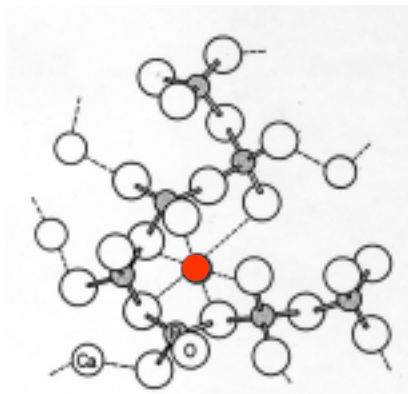
本河の私見

温度が低いとき



$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の微結晶がそのまま残る
結晶場による $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ そのものの色
粒子の大きさに光の透過度が異なる 色の変

温度が高いとき



$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ がガラス成分と解け合って
アモルファスになる
結晶場はランダム スペクトルはいろいろ

もう一つの陶器の色にまつわるはなし

備前焼の土と炎

草野 圭弘

化学と工業 vol.59, No12, (2006) 1241-1243

備前焼は釉薬をつけないのに赤
い色がつく

なぜか？

**備前焼は成形後、素焼きや施釉をせずに登り窯に入れて
一回の焼成で完成させる**

焼成後の作品の表面には様々な色の模様が現れる
土と炎の芸術

下絵は描かないから、どんな模様が現れるか焼き上がるまでわからない

備前焼は施釉しないため

作品を詰めて重ねて焼く

その際、他の作品と接触させないため a のように稲藁を挟む

これらを1200℃付近で焼成すると b のように稲藁と接触していた部分に赤色模様が現れる

赤色は 窯の中で作品同士がくっつかないように間に挟む稲藁のカリウム成分と粘土に含まれる約3%の鉄分 (Fe_2O_3) の化学反応によって現れる

基本的には赤絵のヘマタイト

(ベンガラ) の色と同じ

稲藁を櫛状に置くために

赤色が櫛模様になる

(緋櫛 火櫛)

1250°Cの高温から急冷すると赤色とならない

ゆっくり冷やすと特徴ある赤色となる

a: 急冷
析出した約1 μ mのコランダム (粘土から
無色 (α -Al₂O₃)粒子

b: 10°C/min で冷却
コランダム粒子の周りに約0.3 μ mの小さなヘマタイト
(α -Al₂O₃) 粒子が付着 赤色 約1 μ mの
ダムにエピタキシャル成長 ヘマタイトはコラン

c: 1°C/min で冷却
イトの結晶成長が進み、コランダムを完全に包み込んだ
粒子となる 赤みが増す ヘマタ

第4話 おわり

レポート

今回行う四つの話題の中でもっとも興味深いと思った話題について、どんなことがわかったか

12ptの活字でA4半ページ以上にまとめよ

このファイルでは図は所有権の関係でほとんどカットしたインターネットで見ることができるものもあるので自分でさがすこと